

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Akbar RAÏSSI-CHEBERI

PREMIÈRE THÈSE

Transmission des effets électroniques dans quelques
dérivés de métaux carbonyle

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 30 Juin 1964 devant la Commission d'examen

M. J. BÉNARD

Président

Mlle M. QUINTIN

M. P. MAITTE

} Examineurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Akbar RAÏSSI-CHEBERI

PREMIÈRE THÈSE

Transmission des effets électroniques dans quelques
dérivés de métaux carbonyle

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 30 Juin 1964 devant la Commission d'examen

M. J. BÉNARD

Président

Mlle M. QUINTIN

M. P. MAITTE

} Examinateurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen,.....M. ZAMANSKY

MM. G. JULIA	T Analyse supérieure & algèbre supérieure	Mlle JOSIEN	T Chimie SPCN
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparée	CHEVALLEY	T Géométrie algéb. et théorie des groupes
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	ARNOULT	T Electronique (Orsay)
PREVOST	T Chimie organique	CHAPELLE	T Physique I (Orsay)
WYART	T Minéralo et Cristal.	DELANOE	T Mathématiques I (Orsay)
TEISSIER	T Zoologie	DENY	T Mathématique Gén. (Orsay)
MANGENOT	T Biol. Végét. (Orsay)	GERMAIN	T Mécanique théor. des fluides
AUGER	T Physique quantique et relativité	G. LUCAS	T Géologie
MONNIER	T Physiologie générale	ALLARD	T Chimie Physique
PIVETEAU	T Paléontologie	BERTHELOT	T Phys. des particules Fondamentales (Orsay)
ROCARD	T Physique (ENS)	BRICARD	T Météor. et Physique de l'Atmosphère
CARTAN	T Mathématiques (ENS)	Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiol.
LAFITTE	T Chimie générale	FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay)
FAVARD	T Géométrie supérieure	M. JULIA	T Etudes des Molécules complexes
COULOMB	T Physique du globe	LENDER	T Biol. Animale SPCN- (Orsay)
Mlle COUSIN	T Biol. animale (SPCN)	MAGAT	T Physico-Chimie des radioéléments
CHRETIEN	T Chimie minérale	Mlle QUINTIN	T Electrochimie
DRACH	T Zoologie	MONOD	T Chimie du métabolisme
KASTLER	T Physique ENS	BENOT	T Physiol. animale (Orsay)
EPHROSSI	T Génétique	DE POSSEL	T Analyse numérique
RIVIERE	T Géol. SPCN & Sédimentologie (Orsay)	CHARLOT	T Chimie analytique
GAUTHIER	T Biologie Vég. (PCB)	LEMEE	T Ecologie Vég. (Orsay)
R. LUCAS	T Recherches Physiques	GUERIN	T Chimie MPC (Orsay)
A. THOMAS	T Biologie cellulaire	M. CHATELET	T Chimie PCB
ARNULF	T Optique appliquée	JEAN	T Physique Nucl. (Orsay)
MORAND	T Physique Enseignement	MATTLER	T Physique SPCN
SOLBILLET	T Physique (PCB)	BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
FORTIER	T Mécanique Exp. des Fluides	BERTIN	T Electronique (Orsay)
PETIT	T Biologie maritime	BOUSSIERES	T Radiocchimie
QUENEY	T Météor. & dynamique atmosphérique	Mme COUTURE	T Thermo & Méca. Physique
GALLIEN	T Embryologie	ELLENBERGER	T Géologie des grandes régions du globe
EICHORN	T Botanique	FRANC	T Biologie animale PCB
DE CUGNAC	T Biologie Vég. (SPCN)	SCHNELL	T Botanique tropicale
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	STOLKOWSKI	T Physiologie végétale
THELLIER	T Physique du globe	ACHER	T Chimie Biologique
L'HERITIER	T Biol. générale (Orsay)	BAUDOUIN	T Biologie animale PCB
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay)	BEAUMONT	T Biologie animale SPCN
PONCIN	T Mécanique générale	BLAMONT	T Géophysique-ionosphère
DUBREIL	T Arithm. & Théorie des Nombres	BOURREAU	T Botanique
QUELET	T Chimie organique	D. CURIE	T Physique MGP
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	DURAND-DELGA	T Géologie
CHAMPETIER	T Chimie macromolécul.	PREON	T Chimie organique (Orsay)
CUVILLIER	T Micropaléontologie	HELLER	T Physiol. végétale
JUNG	T Géologie	TORTRAT	T Calcul des Probabilités
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électro.	CAILLEUX	T Géologie (SPCN)
WIEMANN	T Chimie organ. & struc.	MAGNAN	T Physique SPCN
JACQUINOT	T Spectroscopie & Phys. céleste (Orsay)	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appl. à la chimie
DESSY	T Physique de l'Atmosph.	Mlle FOURCROY	T Théor. & à la Phys. Nucléaire.
DESTOUCHES	T Théories Physiques	Mlle CHOQUET-BRUHAT	T Biologie végét. SPCN
AMEL	T Chimie générale	Mlle VEIL	T Mécan. Analytique et Méca. céleste.
HOCART	T Minéralo et Cristal.	LWOF	T Physiologie générale
J.P. MATHEU	T Physique Optique	SIESTRUNK	T Microbiologie
COUTEAUX	T Cytologie	LACOMBE	T Mécan. Phys. & Expérin.
MAY	T Zoologie (Orsay)	BRUCHARD	T Métallurgie des métaux Nucléaires (Orsay)
CHOCQUET	T Théorie des fonctions et Topologie	CABANNES	T Physique PCB (Orsay)
FELDMANN	T Biologie végét.	LESIEUR	T Mécanique générale
GUINIER	T Physique des Solides (Orsay)	MAZET	T Mathématique I (Orsay)
JOST	T Physiologie comparée	CAIRE	T Méca. générale (Orsay) Géographie
FORTET	T Calcul des Probabilité et Phys. mathémat.	COMOLET	T phys. et Géol. Dynamique
SCHWARTZ	T Calcul diff. & Intégral	CORABOEUF	T Géographie phys. et Géol. Dynamique
CHOUARD	T Physiologie végétale	DELLOU	T Physiol. animale (Orsay)
MALAVARD	T Aviation (Tech. Aéronef)	GORENFLOT	T Physique de l'exosphère
BRELOT	T Calcul diff. & Intégr.	HOUILLOIN	T Botanique II (Orsay)
NORMANT	T Synthèse organique	J. JULLIEN	T Biologie animale PCB
BENARD	T Chimie minérale	MALGRANGE	T Chimie SPCN (Orsay)
BUVAT	T Botanique (ENS)	OLIVIER	T Techniq. Math. de la Physique (Orsay)
DUGUE	T Statistiques Mathém.	ROGERAN	T Antropologie
SOULAIRAC	T Psychophysiologie	BLANC-LAPIERRE	T Botanique II (Orsay)
ULRICH	T Physiol. Vég. Appl.	CHEVAUGON	T T. Phys. ENS (Orsay)
MARECHAL	T Optique théor. & Appl.	KAHANE	T Botanique (Orsay)
KIRRMANN	T Théories chimiques	SAMUEL	T Mathématiques (Orsay)
CHADEFAUD	T Botanique	KOURGANOFF	T Mathématiques ENS féminines
Mlle LE BRETON	T Physiol. de la Nutrit.	THERY	T Astronomie (Orsay)
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie	ABELES	T Mécanique céleste
DEVILLERS	T Anatomie & Hist. Compar.	AMAT	T Physique SPCN
EHRESMANN	T Topologie Algébrique	AUBOIN	T Physique PCB
FRANCON	T Physique (SPCN)	Mme BENOIT-GUEUTAL	T Géologie
GLANGEAUX	T Géographie Phys. & Géol.	BRUHAT	T Phys. Nucléaire et radioactivité (Orsay)
GODEMENT	T Mathématiques (MGP)	BRUNN	T Biologie marine (Villefranche/Mer)
PISOT	T Tech. Math. de la Phys.	CHABBAU	T Mathématiques MPC
ROCH	T Géologie	DEHUEVELS	T Géologie historique (Orsay)
SCHATZMANN	T Astrophysique	D'ESPAGNAT	T Physique MGP (Orsay)
TERMIER	T Géologie générale	FURON	T Mathématique Propé.
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	Mme GANS	T Physique théorique (Orsay)
LENNUIER	T Physique (MGP)	GENEVES	T Géologie SPCN
RIZET	T Génétique (Orsay)	GUILBERT	T Génétique
ROUTHIER	T Géologie appliquée	HUPE	T Biologie végétale PCB
Mme TONNELAT	T Physique théorique	HOLLANDE	T Physique (CUS Orléans)
DIXMIER	T Mathématiques (MPC)	LIONS	T Pétrographie
SOUCHAY	T Chimie générale	MATTE	T Analyse numérique
AGRAIN	T Electrotechnique générale	MEYER	T Chimie PCB
BRUSSET	T Chimie expérimentale	NICOLAS	T Physique propédeutique
M. IEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)	PANGEL	T Géologie appliquée
Mme CHAIX	T Chimie biologique	RAVIER	T Biologie générale
Mme HUREL-PY	T Biologie végét. (PCB)	ROSEAU	T Pétrographie
FLAUX	T Chimie (MPC)	ROUBINE	T Méca. théor. des fluides
BRUN	T Mécanique théorique des fluides	SILBER	T Electronique
LEDERER	T Chimie biol. (Orsay)	UEBERSFELD	T Chimie PCB
Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrég.)	YVON	T Electronique
LELONG	T Mathématiques II (ENS)	HERVE	T Théories Physiques
BELLAIR	T Géologie (SPCN)	NERON	T Mathématiques
COTTE	T Physique (SPCN)	Mme PECKER-WIMEL	T Mathémat. MPC (Orsay)
J.E. DUBOIS	T Chimie organique	BALKANSKY	T Astrophysique
LAMOTTE	T Zoologie (ENS)	LE CORRE	T Physique MPC
A. MICHEL	T Chimie minérale (Orsay)	GOURDIN	T Physique théorique (Orsay)
OLMER	T Energétique générale	LEHMANN	T Phys. Théor. des Hautes Energies (Orsay)
ROUAULT	T Electricité (Orsay)	NATAF	T Phys. Exp. des Hautes Energies (Orsay)
GAUTHIER	T Mécanique appliquée	ECHALIER	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
BARCHIEWITZ	T Chimie Physique	BARRAUD	T Biologie animale PCB
BROSSEL	T Physique atomique	LIJORET	T Physiologie cellulaire
RUSER	T Physiologie comparée	DARS	T Physiologie végét. Orsay
CAMUS	T Physiologie Vég. (Orsay)	CAMEFORT	T Géologie struc. & Géol. appliquée
CASTAING	T Physique II Thermo (Orsay)	VICHNEVSKY	T Botanique (agrégation)
CURIEN	T Minéralo & cristal.	BLAQUIERE	T Mécanique industrielle
MOYSE	T Physiol. Végét. (Orsay)	ARNOUX	T Electronique (Orsay)
NOROT	T Evolution des Etres Org.	TATIBOUET	T Physique théorique
PANNETIER	T Chimie générale	MALLIAVIN	T Chimie (CUS Orléans)
POSSOMPES	T Zoologie	GAUDEMAR	T Mathématique propé. Orsay
PULLMANN	T Chimie quantique	PEREZ Y JORBA	T Chimie Propé.
TEILLAC	T Physique Nucl. & Radioactivité (Orsay)	DAVID	T Phys. Exp. des Hautes énergies (Orsay)
TONNELAT	T Biol. Physico-chim (Orsay)	BROUSSE	T Chimie Nucl. (Agrég. Orsay)
VILLE	T Econométrie	KOSCH	T Mécanique théorique
WILLEMART	T Chimie PCB		
DODE	T Chimie (Orsay)		
FREYMANN	T Recherches Physiques		
GUINOCHE	T Biol. Vég. SPCN (Orsay)		
ROLLET	T Chimie minérale		

Je prie Monsieur le Professeur J. Bénard, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris de bien vouloir accepter l'expression de ma profonde gratitude pour la direction qu'il a donnée à mes recherches et pour les précieux conseils et les chaleureux encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer pendant les années de recherche.

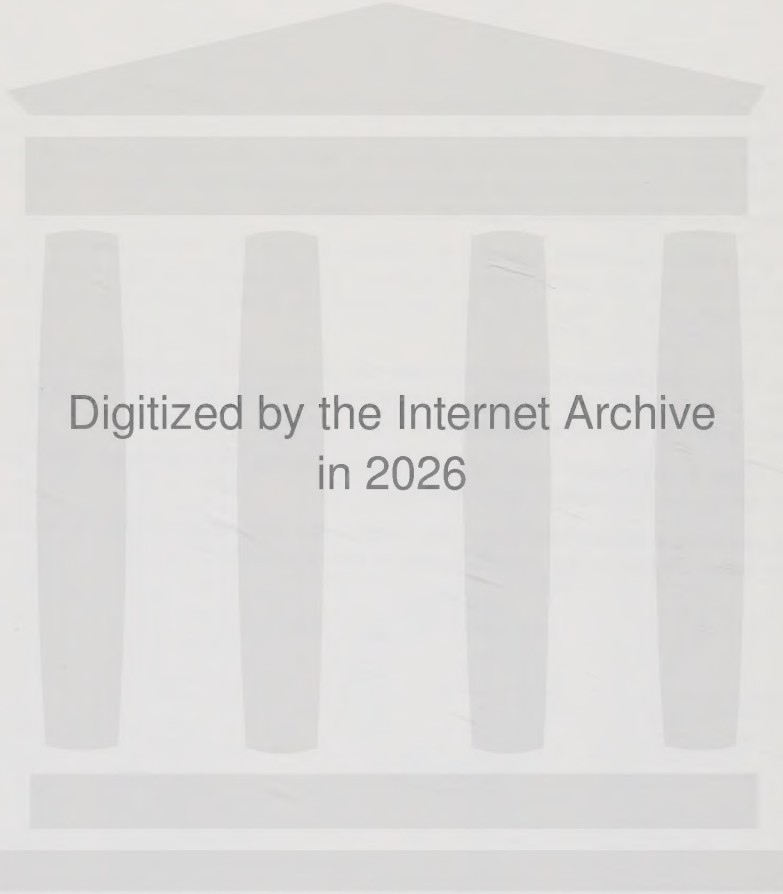
Je prie Mademoiselle Quintin et Monsieur Maitte, Professeurs à la Faculté des Sciences, de bien vouloir agréer l'expression de ma vive gratitude pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de faire partie de mon Jury de Thèse.

Je suis particulièrement heureux de pouvoir exprimer ma vive reconnaissance à Monsieur M. Bigorgne, Maître de Recherche au C.N.R.S. pour l'attention qu'il a toujours apportée à mon travail.

Je tiens à exprimer tous mes remerciements aux anciens Maîtres auxquels je dois ma formation scientifique.

Je remercie également tous mes amis du laboratoire pour l'atmosphère agréable dans laquelle ils m'ont permis de travailler.





Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

Les métaux carbonyle, en particulier ceux des types $\text{Ni}(\text{CO})_4$ et $\text{Mo}(\text{CO})_6$, peuvent substituer dans certaines conditions tout ou partie de leurs ligands CO par des ligands des types l A_3 , où l désigne un atome de la colonne V de la classification périodique (N à Bi) possédant, comme CO, un doublet électronique libre qui forme avec le métal une liaison de coordination.

Lorsque A représente des groupes organiques R, Ar, Or, OAr, ou Cl, F, on observe que la constante de force des liaisons M-C des CO restants augmente et que celle des liaisons C-O diminue ; on a montré que ces variations sont dues aux transferts des charges négatives portées par l vers le métal et les liaisons CO, et sont fonction directe de l'électronégativité effective des groupes A.

En d'autres termes, les variations du contenu des liaisons M-C et C-O restantes sont d'origine inductive.

Il est ainsi apparu que l'observation des fréquences de vibration des liaisons C-O de ces complexes pouvait être un moyen d'étude des phénomènes électroniques ayant leur siège dans les groupes organiques divers A. Le travail présenté ici est une application : les ligands étudiés sont les ortho-, méta- et paratrichlorophénylphosphine $\text{P}(2 \text{ Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$, $\text{P}(3 \text{ Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_4$ et $\text{P}(4 \text{ Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$.

Le problème était de savoir si la méthode allait se révéler assez sensible pour observer des variations des fréquences de vibration C-O, alors que la somme des électronégativités effectives de Cl et C_6H_5 reste la même dans les trois ligands isomères, mais que sans doute leurs électronégativités effectives réelles dépendent de la position des substituants chlore sur le noyau.

Les résultats obtenus jusqu'à présent sur l'ensemble des ligands P A_3 laissent ouverts certains problèmes, en particulier celui de l'électronégativité effective des groupes OR et OAr dans les ligands $\text{P}(\text{OR})_3$ et $\text{P}(\text{OAr})_3$. Ces ligands amènent diverses anomalies dans leurs substitués des métaux carbonyle, la principale étant qu'ils se comportent comme ayant des pouvoirs donneurs très différents entre eux, et généralement plus forts que ceux qui sont prévus. On a alors utilisé les ligands $\text{P}(\text{SR})_3$ et $\text{P}(\text{SAr})_3$ pour observer leurs influences sur les vibreurs C-O et examiner si leur comportement est aussi anormal que celui des phosphites.

Bien que dans les deux parties de ce travail les résultats recherchés soient de nature un peu différente, la méthode d'étude reste la même : c'est une méthode d'étude spectroscopique en IR, qui repose sur la connaissance

de la nature des bandes d'absorption observées en fonction de la symétrie des vibreurs, et la connaissance des corrélations existant entre les vibrations des différents substitués d'un même ligand. Les lois expérimentales régissant cet ordonnancement sont mises à profit aux fins d'attribution des fréquences et de comparaison des substitués de ligands différents entre eux.

PREMIER CHAPITRE

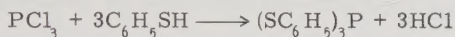
SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS TRITHIOPHOSPHITE DES MÉTAUX CARBONYLE

I - PREPARATION DES LIGANDS TRITHIOPHOSPHITE

A - PREPARATION DU TRITHIOPHENYLPHOSPHITE $(SC_6H_5)_3P$

Le trithiophénylphosphite $(SC_6H_5)_3P$ a été préparé par réaction du trichlorure de phosphore sur le thiophénol (phénylmercaptan) (1, 2, 3).

Principe :



Ce composé se forme toujours comme sous produit dans la préparation du thiophényldichlorophosphite $P(Cl)_2(SC_6H_5)$; il se trouve dans la fraction distillée au-dessus de $140^\circ C$ sous 10 mm de Hg à partir du produit brut.

Pour éviter l'oxydation du $P(SC_6H_5)_3$, tous les appareils sont purgés à l'azote avant l'introduction des réactifs.

Le trithiophénylphosphite a été préparé à partir de 3 moles de C_6H_5SH et d'une mole de PCl_3 ; on a fait la réaction dans un ballon surmonté d'un réfrigérant. On distille ensuite à $140^\circ C$ sous pression de 10 mm de Hg. On obtient une masse pâteuse qui se solidifie à la température ordinaire et cristallise dans l'alcool et dans l'éther à moins $80^\circ C$.

Remarque : Après avoir ajouté PCl_3 au thiophénol, on doit chauffer à $150^\circ C$ pendant 4 heures, puis laisser à température ordinaire pour solidifier le mélange réactionnel, puis on dissout dans l'éther et on fait cristalliser à froid ($-80^\circ C$). Le $(SC_6H_5)_3P$ cristallisé dans l'éther sous forme de petites aiguilles monocliniques, correspond à l'analyse suivante :

Calculé : C % = 60,15 ;	H % = 4,16 ;	P % = 8,55
	S % = 26,16	
Trouvé : C % = 60,30 ;	H % = 4,22	P % = 8,64
	S % = 26,83	

B - PREPARATION DU TRITHIOETHYLPHOSPHITE

On peut préparer le $(SC_2H_5)_3P$ par différentes méthodes (4, 5, 6) avec PCl_3 , soit en solution chloroformique de mercaptan, soit en solution étherée

de mercaptan en ajoutant de la n-diméthylaniline $C_6H_5N(CH_3)_2$.

Nous avons choisi la méthode classique de préparation des composés analogues oxygénés ; on ajoute doucement en agitant une mole de PCl_3 à une solution étherée contenant 3 moles de C_2H_5SH pur (sans alcool) et une mole du n-diéthylaniline par litre dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur. La température est maintenue à $70^\circ C$ et l'agitation est poursuivie pendant environ deux heures après l'introduction de la totalité des réactifs ; le précipité blanc de $C_6H_5N(CH_3)_2$, HCl (hydrochlorate de n-diméthylaniline) est filtré soit sur un papier filtre, soit en le faisant passer par un siphon. On distille le filtrat sous pression réduite de 18 mm de Hg à 140° . Avec un excès de 10 % de C_2H_5SH , le rendement obtenu a été de 70 %.

La caractérisation de $(SC_2H_5)_3P$ a été effectuée par la mesure de l'indice de réfraction et le point d'ébullition.

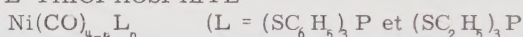
Ce composé a une odeur caractéristique différente de celle de C_2H_5SH , il est incolore, stable à l'air, mais très sensible en présence d'oxygène à chaud.

Caractéristiques $(SC_2H_5)_3P$: $b = 140^\circ - 145^\circ C$

$$F = - 52^\circ ; d_4^{25} = 1,585 ; n_D^{25} = 1,568$$

II - SYNTHÈSE DES COMPOSÉS TRITHIOPHOSPHITE DES MÉTAUX CARBONYLE

A - MÉTHODE DE PRÉPARATION DE DÉRIVÉS DU NICKEL CARBONYLE ALKYL ET ARYL THIOPHOSPHITE

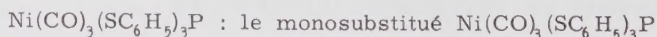


Généralement, pour réaliser une réaction de substitution, il suffit de mettre en contact le métal carbonyle et le ligand (L), et de porter le système à température convenable en vue de constater la réaction d'une part, et d'autre part pour obtenir un bon rendement à une température suffisante sans arriver à l'état de substitution suivant.

Les conditions opératoires sont rendues compatibles avec la sensibilité des réactifs et des produits de substitution à l'oxydation et à l'hydrolyse ; il faut purger toutes les parties de l'appareil, avant la réaction, par une circulation de gaz inerte préalablement desséché sur Cl_2Ca et P_2O_5 , et effectuer la réaction dans cette atmosphère. Dans les cas où les ligands et le métal carbonyle sont mutuellement insolubles, les réactions nécessitent l'addition d'un solvant commun, anhydre et désoxygéné assurant l'homogénéité du mélange réactionnel ligand - métal carbonyle.

1/ Préparation des dérivés $Ni(CO)_{4-n}[(SC_6H_5)_3P]_n$, $(n = 1, 2)$

a) *Monosubstitué trithiophénylphosphite-tricarbonyle nickel*



s'obtient en utilisant une solution saturée de $(SC_6H_5)_3P$ dans l'éther et en ajoutant un excès de $Ni(CO)_4$ (le rapport initial $Ni(CO)_4/(SC_6H_5)_3P = 1, 2$). La réaction débute à $0^\circ C$ et devient complète à température ordinaire. Le composé obtenu $Ni(CO)_3(SC_6H_5)_3P$ cristallise par évaporation sous vide ; il se pré-

sente sous forme de cristaux blancs. Ces cristaux mis en présence d'un excès de $(\text{SC}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ résistent jusqu'à 60° sans passer au stade disubstitué.

Le monosubstitué $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ s'oxyde facilement à l'air, en donnant un résidu jaune brun.

L'oxyde de carbone dégagé au cours de la réaction peut être recueilli dans une jauge, ce qui permet, par simple lecture du volume gazeux libéré, de connaître l'état d'avancement de la réaction. Pour éviter les erreurs de lecture sur le volume de CO dégagé, on a mis un piège à carboglace - 80°C pour condenser les vapeurs de $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

b) *Disubstitué* $\text{Ni}(\text{CO})_2[(\text{SC}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ *trithiophosphite dicarbonyle nickel*

Le dérivé disubstitué s'obtient à partir du mono-substitué, en solution dans l'heptane et en présence d'un excès de ligand (trois moles de ligand pour une mole initiale de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ à $80-90^\circ\text{C}$ en chauffant pendant 3 heures; le disubstitué $\text{Ni}(\text{CO})_2[(\text{SC}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ n'a pas été isolé de sa solution heptanique. Il a été mis en évidence par spectrographie IR.

2/ Préparation des dérivés $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}[(\text{SC}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_n$

a) *Préparation du monosubstitué* $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{SC}_2\text{H}_5)_3\text{P}$

On a mis en contact une mole de $(\text{SC}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ avec un excès de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ à 0° pendant six heures. Le volume de CO dégagé a été mesuré; il correspond à $1/4$ du CO potentiel.

b) *Disubstitué trithioéthylphosphite - dicarbonyle nickel* $\text{Ni}(\text{CO})_2[(\text{SC}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2$

Ce dérivé a été obtenu à partir du monosubstitué en présence d'un excès de ligand $(\text{SC}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ en portant le système à 80°C pendant 20 heures.

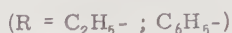
c) *Trisubstitué de trithioéthylphosphite nickel carbonyle*. $\text{Ni}(\text{CO})[(\text{SC}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_3$

Le trisubstitué a été préparé à 120° . Nous l'avons détecté dans le mélange réactionnel accompagnant le disubstitué. La seule bande A_1 du trisubstitué $\text{Ni}(\text{CO})[(\text{SC}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_3$ a une fréquence très proche de celle de la bande antisymétrique B_1 du disubstitué. Ces deux bandes sont pratiquement confondues, de sorte qu'il n'a été possible de mettre en évidence le trisubstitué $\text{Ni}(\text{CO})[(\text{SC}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_3$ qu'en comparant l'intensité de la bande A_1 haute fréquence du disubstitué à l'intensité de la bande basse fréquence B_1 caractéristique du disubstitué pur d'une part et à l'intensité de la bande B_1 du disubstitué confondue avec la bande A_1 du trisubstitué d'autre part. De plus, le léger écart de fréquences de ces deux vibrations amène un profil dissymétrique de la bande composée, lorsque le disubstitué et trisubstitué sont présents.

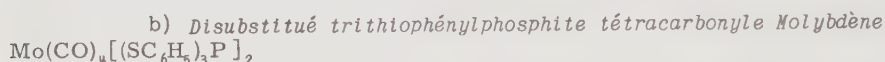
La formation du trisubstitué $\text{NiCO}[(\text{SEt})_3\text{P}]_3$, en fonction de la température et du temps à partir du disubstitué $\text{Ni}(\text{CO})_2[(\text{SC}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ reste limitée à une faible proportion par suite de la décomposition du mélange réactionnel.

En définitive, il est possible que le disubstitué et le trisubstitué existent en équilibre lorsqu'ils sont en solution dans le trithioéthylphosphite, dans les conditions opératoires mentionnées plus haut.

B - METHODE DE PREPARATION DE DERIVES ALKYL- ET ARYL- THIO- PHOSPHITE DES METAUX HEXACARBONYLE



(M = Cr, Mo, W). Quand on porte à 100° un système composé de M(CO)_6 en excès et d'heptane anhydre, pendant une quinzaine d'heures, on obtient le monosubstitué ; on mesure le volume de CO dégagé correspondant à 1/6 d'oxyde de carbone du M(CO)_6 . A partir du $\text{Mo(CO)}_3\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3$ et $(\text{SC}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ à l'état fondu, sans solvant, on obtient aussi le monosubstitué.



On obtient le disubstitué avec le Mo(CO)_6 et le ligand en immergeant les deux réactifs solides dans le cétane, pour éviter la rapide sublimation du Mo(CO)_6 ; on porte de mélange à 160° et on obtient un mélange réactionnel contenant le monosubstitué et le disubstitué - cis. Mais ce dernier est en quantité beaucoup plus faible que le dérivé monosubstitué.

Pour améliorer la formation du disubstitué, on a essayé différents solvants organiques : heptane, décane, cyclohexane et cétane, en faisant varier la température jusqu'à 180°.

Mais par une méthode indirecte, à partir du trisubstitué trithiophénylphosphite $\text{Mo(CO)}_3[(\text{SC}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3$, nous avons obtenu une forte proportion de disubstitué cis dans les conditions de préparation décrites ci-après. La méthode indirecte a fourni également le dérivé disubstitué trans.

Méthodes indirectes :



Nous n'avons pas pu obtenir le trisubstitué par la méthode directe ; pour l'obtenir, on a utilisé deux méthodes indirectes différentes.

α) Méthode 1 - Mise au point par Nicholls et Whiting (7) qui consiste à déplacer les trois liaisons du cycle mésitylène ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$) de la molécule de mésitylène tricarbonyle molybdène $\text{Mo(CO)}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ par le ligand trithiophénylphosphite $(\text{SC}_6\text{H}_5)_3\text{P}$:

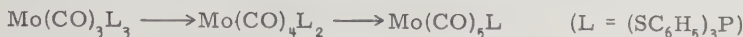


La réaction entre ces deux derniers réactifs a été effectuée dans différents solvants organiques, tels que : le benzène, l'éther et l'heptane.

Dans le benzène la vitesse de la réaction est plus faible que dans l'éther. On procède sous atmosphère d'azote en mettant une solution saturée des deux réactifs pendant quelques semaines à température ordinaire. On constate au spectromètre IR la formation progressive des complexes dérivés.

Après un certain temps, on observe la formation de disubstitué cis et

monosubstitué formé grâce à la rétrogradation du trisubstitué produite en milieu benzénique :

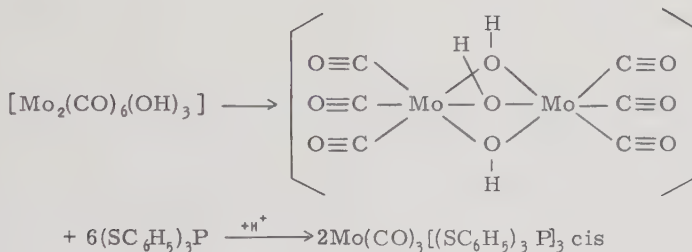


Ceci montre l'instabilité du trisubstitué :



En solution saturée d'éther, nous obtenons le même résultat par agitation en un temps relativement court (22 heures) : la solution contient un mélange de mono-, des disubstitués, cis et trans et du trisubstitué cis observables en IR.

β) Méthode 2 - Cette méthode (8) consiste à préparer certains dérivés trisubstitués : $\text{Mo(CO)}_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ de Mo(CO)_6 à partir du composé : $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{OH})_3\text{K}_3$ dissous dans de l'eau désoxygénée. On ajoute goutte à goutte à cette solution aqueuse de $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{OH})_3\text{K}_3$ une solution étherée de $(\text{SC}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ en agitant et en faisant barboter du CO pour acidifier le milieu et permettre la réaction :



Nous filtrons le mélange réactionnel et nous décantons le filtrat. La partie étherée du filtrat est soumise au vide, nous redissolvons le résidu dans un carbure saturé et nous obtenons encore les dérivés mono- et disubstitués cis et trans.

Le résidu de ce filtrat est lavé plusieurs fois à l'heptane comme dans la méthode précédente, la partie insoluble a été séparée et étudiée dans le KBr en spectrographie IR. On obtient les mêmes bandes caractéristiques du trisubstitué cis que dans la première méthode indirecte.

2/ Dérivés $\text{Mo(CO)}_{6-n}[(\text{SC}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_n$ (n = 1, 2)

a) *Préparation du monosubstitué trithioéthylphosphite molybdène :*
 $\text{Mo(CO)}_5(\text{SC}_2\text{H}_5)_3\text{P}$

Nous avons préparé le monosubstitué $\text{Mo(CO)}_5(\text{SC}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ à partir du Mo(CO)_6 et du $(\text{SC}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ en chauffant à 80°C pendant 14 heures sous azote, les réactifs étant dans le rapport 1.

On obtient un dégagement de CO correspondant à 1/6 du Mo(CO)_6 . Le monosubstitué formé a été isolé à l'état solide.

b) *Préparation du disubstitué* $\text{Mo(CO)}_4[(\text{SC}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2$

α) Méthode directe - Nous ajoutons dans une solution heptanique de mono-

substitué, le ligand $(SC_2H_5)_3P$ en excès et nous portons le mélange à l'ébullition (à $120^\circ C$), pendant 15 heures. Puis nous soumettons le mélange réactionnel au vide ; après l'évaporation, nous redissolvons le produit restant dans le cétane et nous l'étudions en IR.

D'après les quatre bandes (A_1 , A_1 , B_2 , B_1) prévisibles, nous déterminons au début de la réaction l'existence du disubstitué cis, puis au cours de la réaction, nous observons la formation de l'isomère trans en forte proportion.

β) Méthode indirecte de préparation $Mo(CO)_4[(SC_2H_5)_3P]_2$ cis. Nous avons voulu préparer le trisubstitué cis par la méthode indirecte ; mais celui-ci s'est rapidement rétrogradé en disubstitué cis, de sorte que nous n'avons pas pu déterminer les fréquences de vibration C - O du trisubstitué cis. Pour cette réaction nous avons purgé soigneusement l'appareil et nous mettons en contact $Mo(CO)_3[C_6H_5(CH_3)_3]$ (1 mole) pour 5 moles de ligand $P(S\ Et)_3$ en solution pentanique en agitant à température ordinaire pendant 12 heures. Nous évaporons sous vide le pentane et nous redissolvons le produit obtenu dans le cétane. Nous observons en IR uniquement le disubstitué cis, ses quatre bandes caractéristiques sont bien nettes.

DEUXIÈME CHAPITRE

SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS TRICHLOROPHENYLPHOSPHINE DES MÉTAUX CARBONYLE

I - PREPARATION DES TROIS ISOMERES DU TRICHLOROPHENYLPHOSPHINE ($x \text{ Cl-C}_6\text{H}_4$)₃P ($x = 2, 3, 4$)

La préparation de ces isomères ortho-, méta-, para- est longue et délicate.

Nous avons dû préparer les produits de départ des trois isomères du chloriodobenzène à partir des 3 isomères de la chloroaniline, car on en les trouve pas dans le commerce.

Les trois isomères trichlorophénylphosphine (ortho, méta, para) sont obtenus par l'action de PCl_3 sur le réactif de Grignard (9) qui est obtenu à partir du chloriodobenzène (ortho, méta ou para correspondant).

Ces trichlorophénylphosphines s'oxydent facilement au cours de la préparation, mais elles sont moins sensibles au fur et à mesure qu'elles deviennent plus pures.

Il a donc fallu effectuer la préparation sous une atmosphère inerte ; avant la réaction toutes les parties de l'appareil ainsi que les systèmes de filtration, de purification et de cristallisation des composés, sont purgés à l'azote desséché.

Les solvants et les produits utilisés doivent être anhydres et désoxygénés.

A - PREPARATION DU CHLOROIODOBENZENE

Une mole de parachloroaniline est dissoute dans un mélange de ClH et d'eau à 225 cc/litre à 70°C . On ajoute à nouveau 225 cc de ClH à cette solution, on agite vigoureusement et on refroidit à -5° pour faire cristalliser le chlorhydrate de chloroaniline (un des isomères correspondants) (HCl , $x \text{ Cl-C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2$).

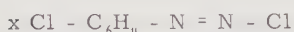
On prépare une solution de NO_2Na (1 mole dans 175 cc d'eau), on l'ajoute à la solution de chlorhydrate de chloroaniline ; on obtient ainsi la solution diazo sur laquelle on ajoute 400 cc de IK à 12 moles par litre. Une vive réaction se produit, le mélange est chauffé dans un bain-marie pendant 2 heures, il se forme une huile noire et lourde qui se sépare au fond.

On ajoute 200 cc de NaOH à 33 % pour neutraliser, et on entraîne à

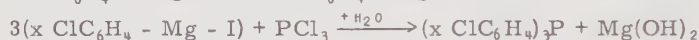
la vapeur d'eau l'isomère de chloriodobenzène formé.

Ensuite on purifie par double recristallisation dans l'alcool absolu pour le para. L'ortho et le méta, qui sont liquides, sont séchés sur le SO_4Na_2 anhydre puis purifiés par plusieurs distillations sous pression réduite.

On vérifie l'existence de l'isomère de chloriodobenzène formé par son PF ou son PE. Les formules des réactions effectuées sont les suivantes :



L'iodure de chlorophényl magnésium est préparé à partir du Mg sur une solution étherée de chloriodobenzène ($x \text{ Cl}-\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$). Le magnésien formé est refroidi vers -20° . On verse doucement en agitant une solution de PCl_3 . Le mélange est laissé à température ambiante, puis on le maintient à 0° , l'hydrolyse est effectuée à l'aide d'une solution de NH_4Cl (10 moles pour 1 atome de P).



La solution étherée de trichlorophosphite est siphonnée sur verre fritté, sous une pression de deux atmosphères. La solution filtrée est séchée sur SO_4Na_2 pur et sec ; on élimine l'éther par distillation ; ensuite le résidu est chauffé jusqu'à 260° sous pression réduite pour éliminer les sous produits, puis refroidi sous azote, et on extrait la trichlorophénylphosphine par le minimum d'alcool absolu à 70° .

Dans les cas para- et méta-, la partie insoluble dans l'alcool est un sirop brun et visqueux, et pour l'ortho la partie insoluble est une poudre jaune (de PF 236°) insoluble dans les solvants organiques.

B - CRISTALLISATION DES TROIS ISOMERES DE TRICHLOROPHENYLPHOSPHINE

Après avoir extrait l'isomère de trichlorophosphine (para- ou méta-) par l'alcool, on évapore l'alcool sous vide, on obtient un produit visqueux jaune que l'on trempe dans l'azote liquide (-190°) pendant 10 minutes, puis on le laisse pendant 24 heures à température ordinaire. Dans ces conditions le produit visqueux cristallise, et on redissout les cristaux dans l'alcool. A -40° on peut séparer les cristaux de l'alcool, en décantant rapidement à température ordinaire sous atmosphère d'azote. Et ainsi par recristallisations successives, on obtient un produit de plus en plus pur.

La cristallisation de l'ortho trichlorophénylphosphine n'a pu être obtenue ni à température ordinaire, ni par la méthode précédente (car à la première cristallisation les cristaux ne sont pas séparables de la solution). Nous avons maintenu la solution alcoolique de l'orthotrichlorophénylphosphine à -40° pendant deux jours, puis nous l'avons filtrée sur verre fritté en maintenant tout l'appareil de filtration à -40° sous atmosphère d'azote.

II - SYNTHÈSE DES COMPOSÉS TRICHLOROPHÉNYLPHOSPHINE (ORTHO-, MÉTA-, PARA-) DES MÉTAUX CARBONYLE Ni(CO)_4 ET Mo(CO)_6

A - SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DU Ni(CO)_4 AVEC LES TROIS ISOMÈRES DE TRICHLOROPHÉNYLPHOSPHINE (ortho- méta- para).

Allure des réactions :

En général les trois isomères de la trichlorophénylphosphine ($x \text{ Cl-C}_6\text{H}_4$)₃P ($x = 2, 3, 4$ ou ortho, méta et para), étant solides, ont été dissous dans l'éther anhydre avant la réaction. Le rapport moléculaire initial est égal à $\text{Ni(CO)}_4 / (x \text{ Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{P} = 1, 2$. Pour obtenir une vitesse notable de réaction du nickel tétracarbonyle avec chacun des isomères ortho, méta et para trichlorophénylphosphine, il faut porter les mélanges réactionnels à une température suffisante. On peut rattacher les réactions observées à trois types : mono, di et trisubstitué.

Il a été possible, généralement, d'isoler sans difficulté les dérivés mono-, di- et trisubstitué de Ni(CO)_4 avec les trois isomères de trichlorophénylphosphine ($x \text{ Cl-C}_6\text{H}_4$)₃P (ortho, méta, para). Il suffit d'effectuer les réactions dans des domaines de température bien définis :

1/ monosubstitué $\text{Ni(CO)}_3\text{L}$: de 0° à 30°

2/ disubstitué $\text{Ni(CO)}_2\text{L}_2$: de 70° à 100°

3/ trisubstitué Ni(CO)L_3 : de 100° à 150°



Dans les conditions opératoires, qui permettent de passer aux degrés de substitution supérieure dans ces séries, on n'observe aucune décomposition ni noircissement du mélange, qui reste toujours limpide.

Rappelons que les dérivés de substitution du trithiophénylphosphite et trithioéthylphosphite, avec $\text{M(CO)}_{x-n}\text{L}_n$ (où M est égal à Ni, Mo, Cr, W ; x est égal à 4 ou 6 suivant M et $n = 1, 2, 3$ suivant le degré de substitution), montrent une sensibilité considérable lorsque la température de la réaction est assez élevée.

Généralement les réactions de formation ne sont pas complètes ou donnent lieu à la naissance de plusieurs substitués :

La marche des réactions a cependant pu être suivie grâce à l'examen spectrographique des milieux réactionnels en cours d'évolution.

En effet, comme nous le verrons dans le chapitre des résultats spectrographiques, chaque substitué peut être caractérisé par son spectre IR, et il est possible par cette méthode de faire l'analyse de mélanges complexes.

1/ Monosubstitué $\text{Ni(CO)}_3(x \text{ Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$

A une solution étherée contenant 1/3 mole de trichlorophénylphosphine (para, méta) par litre, on ajoute un excès de Ni(CO)_4 . Le premier stade de substitution se réalise lentement à 0°C , rapidement et complètement à 30°C en 4 heures. Pour l'isomère ortho on doit utiliser une solution de 1/4 mole par litre, car il est moins soluble dans l'éther que les deux autres isomères.

L'appareil utilisé est le même que celui qui a permis la préparation des monosubstitués :



on observe effectivement le dégagement d'un CO par molécule de Ni(CO)_4 .

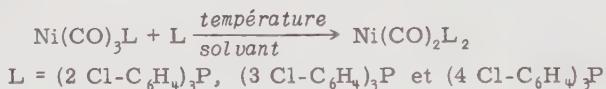
Après avoir préparé les monosubstitués, on a fait le vide au-dessus du mélange réactionnel, le solvant s'évapore et les substitués cristallisent. Ce sont des solides, légèrement jaunes.

On a ainsi isolé les trois dérivés monosubstitués $\text{Ni(CO)}_3(\text{x Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ ($\text{x} = 2, 3, 4$) (trois isomères de trichlorophénylphosphine). Le dérivé monosubstitué d'orthotrichlorophénylphosphine est plus sensible au contact de l'air et à l'humidité que les deux autres isomères (para, méta).

Dans le cas de l'isomère d'orthomonosubstitué toutes les parties de l'appareil doivent être soigneusement purgées et les réactifs utilisés désoxygénés et anhydres.

2/ Disubstitués ortho- méta et para-trichlorophénylphosphine dicarbonyle nickel - $\text{Ni(CO)}_2[(\text{x Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2$, ($\text{x} = 2, 3, 4$).

Les dérivés du nickel carbonyle disubstitué par les trois isomères de la trichlorophénylphosphine ont été préparés à partir des monosubstitués correspondants :



On a redissous les cristaux du monosubstitué dans l'heptane et on a introduit un excès de ligand, puis on a porté le système à 60°-80°C. L'appareil de réaction utilisé a été muni d'une chemise réfrigérante.

Dans le cas du dérivé para $\text{Ni(CO)}_2[(4 \text{ Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2$ à 60° on n'observe aucun dégagement de CO et la solution dans l'heptane correspondante observée par IR, ne présente aucune transformation du monosubstitué en disubstitué, mais à 100°C la réaction est complète en deux heures. Pour les dérivés ortho- et méta- à 60°C dans les mêmes conditions on observe la formation du disubstitué.

Ceci permet de supposer une réactivité supérieure pour les deux isomères ortho- et méta- que pour l'isomère para. La réaction de formation des deux isomères méta et ortho est complète à 100°C. Les dérivés de disubstitution des trois isomères sont stables jusqu'à plus de 120-140°.

Le volume d'oxyde de carbone libéré dans le deuxième stade est légèrement supérieur à celui prévu, cela peut provenir de la décomposition partielle des dérivés métaux carbonyle.

3/ Méthode de préparation des trisubstitués : $\text{Ni(CO)}[(\text{x Cl C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_3$ ($\text{x} = 2, 3$, ortho, méta).



On l'obtient à partir du disubstitué en ajoutant un excès de ligand, on chauffe à 140°C pendant 15 heures dans la décaline ou le cétane, on observe alors la transformation complète du disubstitué en trisubstitué correspondant. La formation de ce dérivé commence à 120°C et devient complète à 140°C.

b) *Dérivé ortho* : $\text{Ni(CO)}[(2 \text{ Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_3$

On obtient le dérivé analogue ortho en chauffant à 120°C pendant 14 heures en solution dans un mélange heptane et cétane, à 140°C. On obtient un mélange final contenant le disubstitué et le trisubstitué.

On n'a pu obtenir le trisubstitué $\text{Ni(CO)}[(4 \text{ Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_3$ par cette méthode.

B - DERIVES SUBSTITUES DU Mo(CO)_6 PAR LES TROIS ISOMERES DE LA TRICHLOROPHENYLPHOSPHINE

$\text{Mo(CO)}_{6-n}[(x \text{ Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_n$ (ortho, méta, para) (n : 1, 2, 3) et (x = ortho, 3 méta et 4 para)

1/ Monosubstitués : $\text{Mo(CO)}_5(x \text{ Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$

a) *Para trichlorophénylphosphine penta-carbonyle molybdène* $\text{Mo(CO)}_5(4 \text{ Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$

On l'obtient en solution heptanique en faisant bouillir à 100°C pendant 2 heures un mélange équimoléculaire des réactifs. Le dégagement de CO dure 1 heure 1/2 ; il correspond au volume de 1/6 de molécule Mo(CO)_6 .

b) *Méta et orthotrichlorophénylphosphine penta-carbonyle molybdène* $\text{Mo(CO)}_5(x \text{ Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ (x = 2 et 3).

On opère comme dans les conditions précédentes, mais la température est 90°C.

Les spectres d'absorption infra-rouge des monosubstitués des métaux hexacarbonyle présentent presque toujours trois bandes caractéristiques dans la région voisine de 5 .

Le dérivé ortho trichlorophénylphosphine $\text{Mo(CO)}_5(2 \text{ Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ présente une décomposition plus rapide à l'air humide et surtout à chaud.

2/ Disubstitués $\text{Mo(CO)}_4[(x \text{ Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2$ (x : 2, 3, 4)

Les disubstitués $\text{Mo(CO)}_4\text{L}_2$ peuvent exister sous deux formes stéréoisomères : cis et trans. L'étude spectrographique d'absorption IR permet la distinction de ces deux composés, suivant les détails ci-dessous :

a) *Disubstitués ortho-, méta- et para- trichlorophénylphosphine tétra carbonyle molybdène* $\text{Mo(CO)}_4[(x \text{ Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2$ (x = 2, 3, 4)

On a étudié des mélanges réactionnels correspondant au dégagement d'environ 2/6 du CO potentiel de Mo(CO)_6 .

Pour obtenir les trois isomères cis et trans, nous avons ajouté un excès de ligand ortho-, para- et métatrichlorophénylphosphine dans la solution heptanique du monosubstitué déjà préparé, et nous l'avons chauffé à 100° pendant 5 heures. Nous avons constaté que la formation de l'isomère trans précède celle de l'isomère cis ; en poursuivant la réaction à la même température (100°C), on observe la formation du dérivé cis dont la concentration augmente jusqu'à une certaine limite résultant probablement d'un équilibre entre les deux isomères cis et trans.

La séparation des deux formes n'a pu être effectuée, mais les deux isomères se distinguent très facilement par leurs spectres IR.

Il a été possible d'obtenir les isomères cis et trans des $\text{Mo(CO)}_4[(x \text{ Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2$, $x = 2, 3, 4$) en faisant réagir $\text{Mo(CO)}_3[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]$ (mésitylène tricarbonyle molybdène) avec les ligands correspondants ; on obtient d'abord les dérivés trisubstitués cis mais ceux-ci rétrogradent rapidement en donnant des mélanges des deux isomères disubstitué et monosubstitué.

Les dérivés disubstitués du méta et du para trichlorophénylphosphine sont plus stables à l'air et à la chaleur que ceux de l'orthotrichlorophénylphosphine.

3/ Trisubstitués $\text{Mo(CO)}_3[(x \text{ Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_3$

Il peut exister pour le dérivé trisubstitué, comme pour le disubstitué, deux isomères cis et trans, mais nous n'avons pu obtenir avec les ligands étudiés que l'isomère cis.

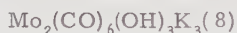
La préparation du dérivé trisubstitué n'a pu se faire que par des méthodes indirectes avec les ligands étudiés.

Ces méthodes indirectes mettent en jeu des dérivés trisubstitués et ne supposent pas de rupture des liaisons M-CO. Nos études expérimentales ont porté sur l'utilisation des produits intermédiaires suivants :

α) Mésitylène tricarbonyle molybdène



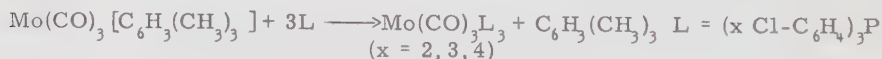
β) Hexacarbonyle-μ-triol-dimolybdate de potassium



Ce dernier intermédiaire a été obtenu à partir d'une solution de potasse alcoolique que l'on a fait réagir sur le Mo(CO)_6 dans un ballon muni d'une colonne à reflux, en chauffant à PE de la solution pendant 5 heures ; on isole un produit jaune, insoluble dans l'alcool, très sensible à l'air et à l'eau contenant de l'oxygène.

γ) Réactions du ligand avec le mésitylène tricarbonyle molybdène $\text{Mo(CO)}_3[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]$

Le mésitylène tricarbonyle molybdène peut réagir suivant l'équation générale :



Les dérivés trisubstitués cis présentent une sensibilité importante à l'élévation de température ; il s'ensuit une rétrogradation du trisubstitué cis et trans :



Cette rétrogradation a permis une mise en évidence plus nette de l'existence des dérivés disubstitués cis et trans de $\text{Mo(CO)}_4[(2 \text{ Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2$ qui se forment en faible proportion dans la réaction directe.

Dans les conditions de préparation du dérivé trisubstitué cis, on peut penser que la configuration du dérivé arène carbonyle est conservée dans les

dérivés trisubstitués cis $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$.

Pour tous les dérivés trisubstitués cis, on observe deux bandes très fortes d'absorption dans l'infra-rouge vers 5μ . La bande (E) de basse fréquence des dérivés trisubstitués cis est relativement large et quelquefois dédoublée.

Nous avons préparé et étudié par spectrographie d'absorption dans l'infra-rouge les trois isomères (ortho- méta-, para) des trisubstitués $\text{Mo}(\text{CO})_3[\text{x Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_3$ (x : 2, 3, 4).

La réaction pour les trois isomères a toujours été effectuée à température ordinaire. La solution étherée saturée du mésitylène tricarbonyle molybdène a été mise en présence d'une solution étherée saturée de (ortho, méta, para) trichlorophénylphosphine $(\text{x Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$, en agitant vigoureusement ; au bout d'une vingtaine d'heures, on évapore l'éther sous vide, un solide se dépose, il est redissous dans le cétane (n-Hexadecane) où on l'étudie en IR.

Le trisubstitué cis du dérivé para $\text{Mo}(\text{CO})_3[(4 \text{ Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_3$ présente une sensibilité à l'air plus importante que les dérivés ortho et méta.

De même ce dérivé est moins soluble dans le cétane que les deux autres isomères analogues ; pour cette raison nous avons été obligés de l'étudier en IR sous forme de dispersion dans la vaseline : le déplacement des fréquences de vibration d'extension C - O de ce dérivé trisubstitué est dû au changement du solvant par rapport aux deux isomères (ortho et méta), qui sont suffisamment solubles dans le cétane pour permettre de les étudier en IR. On a calculé les valeurs des fréquences de vibration C - O pour le trisubstitué para dans le cétane.

Lorsqu'on a mis la solution de $\text{Mo}(\text{CO})_3[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]$ en présence de la solution étherée saturée de métatrishlorophénylphosphine, on obtient le trisubstitué pur (sans rétrogradation) au bout de cinq heures. Le dérivé trisubstitué cis d'orthotrishlorophénylphosphine a été obtenu également par une méthode indirecte (8) en utilisant un intermédiaire, $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{OH})_3\text{K}_3$; on ajoute à une solution aqueuse de $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{OH})_3\text{K}_3$ une solution étherée saturée d'or -

TABLEAU 1

Substitués	n	L				
		$\text{P}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$	$\text{P}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$	$\text{P}(2 \text{ Cl-C}_6\text{H}_4)_3$	$\text{P}(3 \text{ Cl-C}_6\text{H}_4)_3$	$\text{P}(4 \text{ Cl-C}_6\text{H}_4)_3$
$\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$	1	+	+	+	+	+
	2	+	+	+	+	+
	3	+		+	+	
$\text{Mo}(\text{CO})_{3-n}\text{L}_n$	1	+	+	+	+	+
	2 cis	+	+	+	+	+
	2 trans	+	+	+	+	+
	3 cis		+	+	+	+
$\text{Cr}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$	1		+			
$\text{W}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$	1		+			

Le tableau 1 présente la liste des nouveaux composés préparés et étudiés par spectrographie infra-rouge
Le signe (+) indique l'existence d'un composé substitué.

tho trichlorophénylphosphine en agitant, on fait barbotter aussi le gaz CO_2 pour détruire le sel de potassium ; d'où on obtient le $\text{Mo}(\text{CO})_3[(2 \text{ Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_3$ cis.

Les résultats sont les mêmes que ceux obtenus dans la méthode du mé-sitylène tricarbonyle molybdène.

TROISIÈME CHAPITRE

ÉTUDES SPECTROGRAPHIQUES

A - RELATIONS ENTRE LE SPECTRE DE VIBRATION ET LA STRUCTURE MOLECULAIRE

1/ On sait que les mouvements de vibration d'un édifice stable formé de n-atomes peut être regardé, en première approximation, comme la superposition de "3n-6" vibrations fondamentales. (10,12)

Les vibrations intramoléculaires se manifestent dans deux phénomènes optiques : l'absorption et la diffusion de la lumière.

La bande d'absorption qui constitue le spectre d'absorption infra-rouge est caractérisée par sa fréquence ν (par son nombre d'ondes $\sigma = \frac{1}{\lambda}$) et par son intensité, qui dépend du moment dipolaire de la molécule.

L'intensité des bandes d'absorption et de diffusion est en relation avec la nature des liaisons qui unissent les atomes dans la molécule.

2/ Structures des spectres et symétries des molécules

Lorsqu'un édifice moléculaire possède des éléments de symétrie, ses vibrations fondamentales se classent en types selon la symétrie des mouvements des atomes. Les divers types de vibration se distinguent par les caractères expérimentaux suivants ; ils peuvent donner ou non des bandes d'absorption infra-rouge ou des raies Raman (types actifs ou "interdits" en absorption ou en diffusion) ; les types actifs en absorption produisent dans la molécule une variation du moment dipolaire ; les types actifs en diffusion font varier de façon différente la polarisabilité (α_o). Aux divers groupes de symétrie que l'on peut admettre pour un édifice de composition chimique déterminée correspond donc une répartition différente des vibrations fondamentales entre les divers types : cela se traduit expérimentalement par l'existence d'un nombre différent de bandes en absorption et en diffusion, dont les caractères de polarisation sont différents.

Ces prévisions ont été systématiquement étudiées et groupées par de nombreux auteurs (10, 11, 12, 13) dans différents domaines et aussi dans le domaine des dérivés des métaux carbonyle (14, 16, 18, 19, 26, 33).

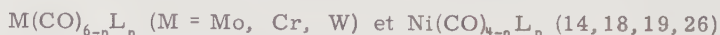
3/ En résumé, dans les composés coordonnés, lorsque la coordination est formée par la réunion d'un petit nombre d'atomes identiques reliés à un atome central, leurs vibrations sont peu nombreuses et la détermination de la symétrie de l'ensemble, qui est souvent élevée, est fréquemment possible

sans ambiguïté. Lorsque des molécules ou des ions complexes entrent dans la constitution du composé, l'analyse des spectres de vibration devient plus compliquée.

B - DESCRIPTION DE LA METHODE SPECTROGRAPHIE INFRA-ROUGE

1/ Nous avons observé systématiquement les spectres infra-rouge des dérivés de substitution des métaux carbonyle, soit dans un but de simple identification, soit dans le but de détermination de l'effet global de déplacement des charges électroniques dans les liaisons de ces composés.

Les fréquences fondamentales des vibrations d'extension des liaisons C-O des dérivés des métaux carbonyle :



sont situées dans trois régions définies :

a) Pratiquement seul le domaine : $1800 \text{ à } 2200 \text{ cm}^{-1}$ a été exploré : c'est celui des fréquences de vibration d'extension des liaisons C-O terminales des métaux carbonyle. Ce domaine est bien distinct d'une part du domaine $1680-1730 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique des doubles liaisons cétoniques, aldéhydes et acides organiques, et d'autre part du domaine $900-1000 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux liaisons simples C-OH des alcools et des acides (organiques).

b) Le domaine de $400 \text{ à } 600 \text{ cm}^{-1}$ environ est celui des vibrations d'extension M-C et des vibrations de déformation M-C-O. De plus les spectres Raman permettent de connaître l'état de polarisation des bandes, ce qui a déjà servi (14,18,19), à attribuer les vibrations suivant leur type de symétrie.

c) Vers 200 cm^{-1} c'est le domaine M-L. Notre étude portera sur le domaine des fréquences décrites dans la partie (a) et particulièrement le domaine des fréquences comprises entre $1800 \text{ et } 2200 \text{ cm}^{-1}$.

Les spectres infra-rouge ont été déterminés à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer (P.E. 21) à double faisceau équipé d'un prisme de fluorure de calcium.

2/ Solvants :

Les substances ont été étudiées, soit dissoutes dans un solvant organique, soit plus rarement à l'état solide et dispersées dans la vaseline ou dans une pastille de bromure de potassium. Dans le cas d'une solution, le faisceau lumineux traverse des épaisseurs de liquide variant de $0,1 \text{ à } 1 \text{ mm}$. Cette solution est emprisonnée entre deux lames de chlorure de sodium NaCl, séparées par une feuille métallique d'épaisseur connue (épaisseur généralement utilisée : 1 mm), et percée d'une fenêtre.

Dans le cas de solutions volatiles, on met la solution dans des cuves à lames de NaCl fermées par un bouchon de polyéthylène. Dans tous les cas, les substances ont été examinées en solution de $1 \text{ à } 2 \%$, dans les carbures aliphatiques saturés (le cétane, l'heptane et le pentane) en particulier dans le cétane (*n*-hexadécane, $C_{16}H_{34}$).

Nous avons choisi pour l'étude spectrographique comme solvant le cétane

à cause de son faible effet polarisant. De plus à cause de sa transparence dans le domaine étudié, de sa viscosité, de son inertie chimique, de sa faible volatilité et de la grande finesse des bandes obtenues dans l'IR, il permet d'obtenir des spectres dans de bonnes conditions. Dans le cas particulier où la substance est peu soluble dans le cétane, celle-ci nécessite l'utilisation d'un solvant tel que l'heptane ou le pentane, plus rarement l'éther car ce dernier présente l'inconvénient d'absorber dans la région 2000 cm^{-1} , ou de disperser le produit soit dans la vaseline soit dans le KBr.

Les fréquences d'absorption de la liaison carbonyle sont sensibles aux changements d'état physique du composé ; les plus basses valeurs sont observées à l'état solide, par suite d'une association intermoléculaire (20) et les plus hautes valeurs dans les solvants non polaires comme le cétane, l'heptane, le tétrachlorure de carbone. Dans un solvant plus polaire comme le chloroforme (CHCl_3) ou l'éther on observe des valeurs intermédiaires.

La concentration des produits étudiés a été ajustée de sorte que les plus faibles transmissions mesurées soient de l'ordre de 10 %, par conséquent que les bandes les plus faibles puissent être pointées avec une précision suffisante ($\pm 1\text{ cm}^{-1}$).

3) L'étalonnage

Les enregistrements des spectres sont effectués très lentement, soit à la main, soit par un réducteur de vitesse adapté spécialement au spectromètre.

La principale cause d'erreur sur la valeur des fréquences d'absorption, provient de l'incertitude de l'étalonnage. Celui-ci a été réalisé grâce aux bandes de la vapeur d'eau atmosphérique (21).

De plus, pour étalonner des bandes situées dans les régions de fréquences supérieures à 2000 cm^{-1} , on a fait appel aux bandes de vibration-rotation de l'oxyde de carbone gazeux.

C - ETUDE SPECTROGRAPHIQUE DES DERIVES NICKEL CARBONYLE

$$\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n \quad (n = 0, 1, 2, 3)$$

I - SPECTROGRAPHIE DU NICKEL CARBONYLE

L'étude de diffraction électronique de ce composé a établi, d'une façon certaine, la symétrie tétraédrique du $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (fig. 1). Celle-ci est confirmée par les résultats des études spectroscopiques. L'atome Ni est situé au centre du tétraèdre et les atomes Ni, C, O sont colinéaires.

Brockway et Cross (22) attribuent aux liaisons interatomiques les valeurs :

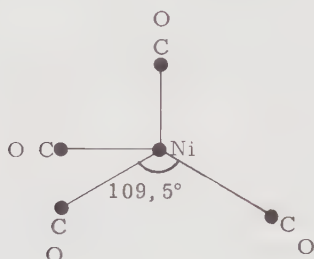
$$\text{Ni}-\overset{\circ}{\text{C}} = 1,82 + 0,03 \text{ \AA}$$

D'autres auteurs (24) ont indiqué $\text{Ni}-\overset{\circ}{\text{C}} = 1,84 \pm 0,03$. Ces valeurs correspondent à une liaison intermédiaire entre la liaison simple et la liaison double.

La distance interatomique de la liaison $\text{C}-\overset{\circ}{\text{O}}$ est $1,15 \text{ \AA}$, qui corres-

pond à une liaison intermédiaire entre la double et la triple liaison $C \equiv O$. Bigorgne (14), par l'étude spectrographique a indiqué les constantes de force $Ni-C$ et $C-O$, et en a déduit la situation numérique des liaisons $C-O$ du nickel carbonyle entre la triple liaison de l'oxyde de carbone libre et les doubles liaisons des cétones. Pour $Ni(CO)_4$, on peut ainsi estimer que l'ordre de liaison $C-O$ est passé à 2,75 et celui de la liaison $Ni-C$ à une valeur maximum de 1,25.

Cette structure proposée est plus satisfaisante que la structure avec les liaisons simples, pour la raison suivante : elle rend l'atome du nickel et les autres atomes neutres, tandis que les structures avec liaisons simples entraînent une charge quatre fois négative sur l'atome de nickel qui est anormalement électropositif plutôt qu'électronégatif.



La structure moléculaire de $Ni(CO)_4$ (fig. 1) appartient au groupe de symétrie ponctuel T_d . Cette molécule possède neuf fréquences de vibration fondamentales :

$$\Gamma = 2 A_1 + 2 E + 4 F_2 + F_1$$

Les deux vibrations : ν_2 , ν_8 ayant les valeurs :

		Raman	I.R.
ν_2	Liquide	2127	interdite
	Gaz	2131	
ν_8	Liquide	2039	2039
	Gaz	2057	2057

Elles appartiennent respectivement aux types de vibrations d'extension symétrique et antisymétrique de $C-O$. Les autres fréquences correspondent aux types d'extension $Ni-C$ ou déformation $C-Ni-C$ ou $Ni-C-O$.

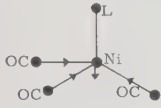
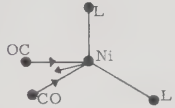
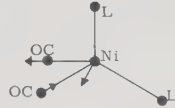
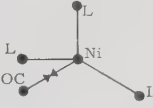
La fréquence 2131 cm^{-1} (espèce A_1) n'a pas été observée comme fondamentale en IR puisqu'elle est inactive en IR, mais a pu être observée sur le spectre Raman de $Ni(CO)_4$ gazeux (34). De même la valeur ν_2 $2127 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ pour $Ni(CO)_4$ dissous dans un carbure saturé a été observée en Raman et également déduite par extrapolation de la courbe obtenue à partir des fréquences de vibration symétriques pour les trois dérivés substitués au niveau $Ni(CO)_4$ (14).

La symétrie de tous les composés substitués $Ni(CO)_{4-n}L_n$ est probablement conservée, car ils sont diamagnétiques (25) ; pour chaque molécule $Ni(CO)_{4-n}L_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$), on peut déterminer le nombre de bandes $C-O$

qu'elle doit présenter suivant sa symétrie, en supposant la symétrie tétraédrique conservée.

Le tableau 2 indique les groupes de symétrie, le nombre de bandes et la nature d'absorption active dans l'infra-rouge, prévisible pour les liaisons C - O des différents dérivés $Ni(CO)_{4-n}L_n$. Ce tableau a été un guide très précieux pour l'identification des composés étudiés.

TABEAU 2

Molécules	Groupe de symétrie	Nombre de vibrations d'extension C - O	Active en IR	Vibration C - O symétrique	Vibration C - O antisymétrique
Monosubstitué $Ni(CO)_3L$	C_{3v}	$2(A_1 + E)$ m F	2		
Disubstitué $Ni(CO)_2L_2$	C_{2v}	$2(A_1 + B_1)$ F < F	2		
Trisubstitué $Ni(CO)L_3$	C_{3v}	$1(A_1)$ F	1		
Tétrasubstitué NiL_4	T_d		Polarisée - en R $3(A_1)$		

Ce tableau indique les groupes de symétrie, le nombre de bandes et la nature d'absorption active dans l'infra-rouge relatives aux liaisons C - O des dérivés $Ni(CO)_{4-n}L_n$.

II - ETUDES SPECTROGRAPHIQUES DES DERIVES : $Ni(CO)_{4-n}L_n$

(n = 1, 2, 3) et L = $P(SC_6H_5)_3$, $P(SC_2H_5)_3$, $P(2\ Cl-C_6H_4)_3$, $P(3\ Cl-C_6H_4)_3$ et $P(4\ Cl-C_6H_4)_3$

Généralités :

L'étude spectrographique de ces complexes a été faite par l'examen des bandes d'absorption en infra-rouge des vibrations d'extension de leurs liaisons

C - O. Toutes les conditions spectrographiques, identiques à celles utilisées pour l'étude des dérivés déjà étudiés $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$ et $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$) et ($\text{L} = \text{PCl}_3, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) rendent les comparaisons valables entre ces différents complexes.

Les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1} .

Les mesures d'absorption ont été faites entre 2100 cm^{-1} et 1800 cm^{-1} , presque tous les produits obtenus sont étudiés en solution dans le cétane ; nous avons évité le plus possible l'emploi de comprimés de KBr et la dispersion dans la vaseline, susceptibles de donner des déplacements de bandes.

1/ Spectres de vibration des dérivés $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}[(\text{SR})_3\text{P}]_n$ ($\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5$ et $-\text{C}_6\text{H}_5$)

D'après la théorie, chaque composé doit avoir un nombre déterminé de bandes caractéristiques.

Il est peu probable que la substitution de CO, dans la molécule nickel carbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_4$ par les molécules insaturées de ligand L altère profondément sa symétrie tétraédrique. Les molécules $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$ doivent donc présenter une structure dérivée de celle de $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Les dérivés monosubstitués $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ et disubstitués $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2$ appartiennent respectivement aux groupes de symétrie C_{3v} et C_{2v} . En conséquence les vibrations d'extension C - O actives en IR de ces deux types de molécules sont au nombre de deux, comme il a été indiqué dans le tableau 2.



Les bandes A_1 appartiennent aux vibrations d'extension symétrique de C - O, les bandes E (monosubstitué) et B_1 (disubstitué), appartiennent aux vibrations d'extension antisymétrique de C - O.

Pour le dérivé du trisubstitué $\text{Ni}(\text{CO})\text{L}_3$, on a observé une seule bande très forte vers 5μ qui est caractéristique de ce composé.



La substitution sur le nickel carbonyle se trouve limitée aux disubstitués avec le trithiophénylphosphite.



Pour le dérivé monosubstitué $\text{Ni}(\text{CO})_3[(\text{SC}_6\text{H}_5)_3\text{P}]$ en solution dans le cétane on observe deux bandes de vibration d'extension C - O ayant les valeurs de fréquences : $\text{A}_1 = 2079,6 \text{ cm}^{-1}$ et $\text{E} = 2017 \text{ cm}^{-1}$.



Il a été pris également en solution dans le cétane : $\text{A}_1 = 2030 \text{ cm}^{-1}$ et $\text{B}_1 = 1984,5 \text{ cm}^{-1}$.

Ces deux composés sont bien comparables aux dérivés analogues mono- et disubstitués : $\text{Ni}(\text{CO})_3[(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{P}]$ et $\text{Ni}(\text{CO})_2[(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ après reprise du pointage de leurs fréquences.



La détermination des fréquences du dérivé monosubstitué a été réalisée dans le cétane. Le monosubstitué trithioéthylphosphite tricarbonyle nickel $\text{Ni}(\text{CO})_3[(\text{SC}_2\text{H}_5)_3\text{P}]$ présente trois bandes d'absorption : la bande basse fré-

quence E appartenant aux vibrations d'extension antisymétrique de C - O se dédouble en deux composantes : E = 2016, 2010 cm^{-1} .

Le tableau 3 groupe les fréquences des vibrations d'extension C - O des différents dérivés étudiés dans cette série.

TABLEAU 3

Substitués	filiation [A ₁] [F ₂]	Ligands			
n	modes	(OC ₂ H ₅) ₃ P	(SC ₂ H ₅) ₃ P	(OC ₆ H ₅) ₃ P	(SC ₆ H ₅) ₃ P
Ni(CO) ₃ L	A ₁	2078,6	2079	2086,5	2079,6
	E	{ 2010,3 2001,3	{ 2016 2010	2018,5	2017
Ni(CO) ₂ L ₂	A ₁	2022	2030	2047	2030
	B ₁	1965	1982	1999	1984,5
Ni(CO)L ₃	A ₁	1957	1978	{ 2008 2004	

Fréquences des vibrations d'extension C - O des composés
Ni(CO)_{4-n}L_n en solution dans le cétane.
(fréquences en cm^{-1} , déterminées à $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$)

On trouve le même phénomène avec les dérivés analogues Ni(CO)₃1(OC₂H₅)₃, 1 = P^{III}, As^{III} (14,18) ; de même le dérivé monosubstitué thio-diéthyl tricarbonyle nickel Ni(CO)₃[S(C₂H₅)₂] (18) et Ni(CO)₃[(Sb Cl Et₂)] (26) présentent un dédoublement de la bande E. On peut penser que ce phénomène de dédoublement de la fréquence de vibration dégénérée est dû à une action locale des atomes oxygène ou soufre du ligand sur les vibrateurs C - O.

Dans tous les dérivés monosubstitués que nous avons étudiés, la bande de haute fréquence est accompagnée d'une bande plus faible qui apparaît à $9 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ plus bas et que l'on peut attribuer aux vibrations d'extension de la molécule isotopique CO.

β) Disubstitué Ni(CO)₂[(SC₂H₅)₃P]₂

Il présente deux bandes normales de vibration d'extension C - O : A₁ et B₁, cette dernière étant de plus basse fréquence que A₁.

γ) Trisubstitué Ni(CO) [(SC₂H₅)₃P]₃

Ce composé doit présenter une seule bande d'absorption appartenant à la vibration du groupement C - O. Cette bande est prévisible par extrapolation graphique de la courbe de filiation des fréquences de vibrations symétriques d'extension C - O des dérivés mono- et disubstitués correspondants (fig. II) et doit se trouver dans la région voisine de la bande de basse fréquence du disubstitué correspondant B₁ = 1982 cm^{-1} .

Nous avons préparé le trisubstitué en ajoutant un excès de ligand sur le disubstitué et en chauffant à 100°C pendant 5 heures.

Les spectres obtenus montrent que l'on ne peut pas préparer le trisubstitué pur. La bande du trisubstitué est confondue avec la bande de basse fréquence du disubstitué. La présence du trisubstitué donne à la bande B₁ un

profil dissymétrique, une largeur plus grande et une intensité plus importante par rapport à la bande A_1 du disubstitué. Le changement de la largeur et de l'intensité est de l'ordre de 30 %.

La bande A_1 du trisubstitué a une valeur de fréquence de vibration C - O de 1978 cm^{-1} qui est déduite par décomposition de la bande dissymétrique obtenue.

Le tableau 3 précédent donne les fréquences de différents modes de vibration d'extension des liaisons C - O des composés substitués $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$ avec les différents ligands étudiés (phosphites et thiophosphites). Les fréquences des vibrations d'extension C - O de la molécule $\text{Ni}(\text{CO})_4$ en solution dans le cétane, ont les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} A_1 &= 2127\text{ cm}^{-1} \\ F_1 &= 2044,5\text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

2/ Spectres de vibration des dérivés



a) Monosubstitués.

Les dérivés monosubstitués des isomères méta- et para : $\text{Ni}(\text{CO})_3[(3\text{ Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]$ et $\text{Ni}(\text{CO})_3[(4\text{ Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]$ présentent deux bandes caractéristiques A_1 et E appartenant respectivement aux vibrations d'extension entièrement symétrique et antisymétrique de C - O. La bande A_1 de ces dérivés est toujours accompagnée d'une bande satellite du côté des basses fréquences et distante de la bande principale de 8 cm^{-1} environ.

Le dérivé monosubstitué de l'isomère ortho $\text{Ni}(\text{CO})_3[(2\text{ Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]$ présente trois bandes au lieu de deux bandes prévisibles, en IR. La bande E appartenant à la vibration d'extension antisymétrique de C - O est dédoublée $E = \begin{cases} 2010\text{ cm}^{-1} \\ 2004\text{ cm}^{-1} \end{cases}$ et la bande de fréquence 2004 cm^{-1} de ce couple est la plus intense.

Ce dérivé monosubstitué a été examiné dans les solvants polaires (chloroforme, éther), et non -polaires (cétane, heptane) et dans tous ces solvants, on a observé ce phénomène. On peut donc admettre que la levée de dégénérescence observée est due à la position ortho de l'atome de chlore. Il est probable que la présence d'un substituant assez volumineux (comme le chlore) en position ortho, est ici suffisant pour conduire à un encombrement qui peut empêcher la libre rotation des noyaux benzéniques substitués autour des liaisons centrales P - C.

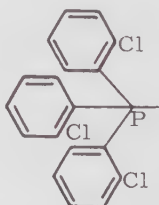


TABLEAU 4

Substitués	Filiations [A ₁] [F ₂]	Ligands				
n	Modes	P(C ₆ H ₅) ₃	P(4 Cl-C ₆ H ₄) ₃	P(3 Cl-C ₆ H ₄) ₃	P(2 Cl-C ₆ H ₄) ₃	PCl ₃
Ni(CO) ₃ L	A ₁	2070, 8	2072, 8	2075, 5	2074, 5	2103, 4
	E	1999, 3	2004	2007	2010 2004	2044, 5
Ni(CO) ₂ L ₂	A ₁	2007	2015	2018, 5	2020, 2	2081, 5
	B ₁	1952	1961	1966	1966	2044, 5
Ni(CO)L ₃	A ₁	-	-	1942	1949, 7	2059

Fréquences des vibrations d'extension C-O des composés Ni(CO)_{4-n}L_n en solution dans le cétane. (Fréquences en cm⁻¹, déterminées à ± 1 cm⁻¹).

Le blocage des groupes phényle amène les atomes de Cl en position particulière vis-à-vis des vibrateurs C-O et serait ainsi la cause de la levée de dégénérescence.

b) *Dérivés disubstitués de trichlorophénylphosphine dicarbonyle nickel* Ni(CO)₂[(x Cl-C₆H₄)₃P]₂ (x = 2, 3, 4)

Ces dérivés ont été étudiés en solution dans le cétane. On a observé pour chacun de ces dérivés deux bandes A₁ et B₁, l'intensité de la bande A₁ est plus faible que celle de la bande B₁. La bande B₁ du dérivé disubstitué d'orthotrichlorophénylphosphine Ni(CO)₂[(2 Cl-C₆H₄)₃P]₂ a été légèrement doublée.

c) *Dérivés trisubstitués de trichlorophénylphosphine carbonyle nickel* Ni(CO)[(x Cl-C₆H₄)₃P]₃ (x = 2, 3).

Les trisubstitués ortho et méta trichlorophénylphosphine carbonyle nickel, présentent une seule bande caractéristique A₁. La bande A₁ du trisubstitué de l'isomère méta a été étudiée, lorsque ce dérivé a commencé à se former dans la solution réactionnelle, puis lorsque sa concentration est devenue plus forte que celle du disubstitué et enfin lorsqu'on a obtenu la transformation complète du disubstitué en trisubstitué.

Mais le dérivé trisubstitué ortho n'a pu être mis en évidence que mélangé au disubstitué.

D - ETUDE SPECTROGRAPHIQUE DES DERIVES DU MOLYBDENE CARBONYLE : Mo(CO)_{6-n}L_n (n = 0, 1, 2, 3)

I - SPECTROGRAPHIE DU MOLYBDENE CARBONYLE Mo(CO)₆

Le Mo(CO)₆ de coordinence 6 se prépare, comme les carbonyles de

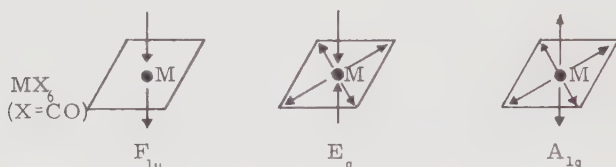
chrome et de tungstène par l'action de l'oxyde de carbone sous pression sur le métal divisé. Les cristaux blancs rhomboédriques se subliment sans fondre sous pression atmosphérique. Ce composé est peu soluble dans les solvants organiques. Les spectres d'absorption de ce composé en solution ou à l'état gazeux ont été étudiés (27, 28, 29). La diffraction des électrons (30) permet d'établir la structure suivante de la molécule du molybdène carbonyle : un atome de molybdène est situé au centre d'un octaèdre régulier avec la symétrie O_h portant le groupe CO à chaque sommet, la liaison de chaque carbonyle se fait par l'intermédiaire du carbone : la distance Mo - C = $2,08 \pm 0,04$ Å et C - O = $1,515 \pm 0,05$ Å.

Cette structure est conforme à l'interprétation de Sidgwick et Bailey (31) des carbonyles des métaux de la colonne 6 A ; l'atome de molybdène, de nombre atomique 42, prend le nombre atomique effectif 54 du xénon en recevant un doublet de chacun des 6 carbones (32).

A cette structure octaédrique de symétrie O_h correspondent 13 fréquences fondamentales qui peuvent être résumées dans la formule suivante :

$$\Gamma = 2A_{1g} + 2E_g + F_{1g} + 4F_{1u} + 2F_{2g} + 2F_{2u}$$

Les travaux récents (29) donnent les valeurs des fréquences des vibrations CO : $A_{1g} = 2120 \text{ cm}^{-1}$, $E_g = 2020 \text{ cm}^{-1}$, $F_{1u} = 1988,5 \text{ cm}^{-1}$. La fréquence F_{1u} correspond au spectre d'absorption infra-rouge de Mo(CO)_6 en solution cétanique. Tandis que les valeurs des fréquences A_{1g} et E_g ont été déduites de la convergence des courbes de filiation des fréquences des dérivés substitués du Mo(CO)_6 en solution cétanique.



Les autres modes de vibration correspondent soit aux vibrations M - C soit aux vibrations de déformation M - C - O ou C - M - C. Les valeurs des fréquences correspondantes ont été observées expérimentalement sur le composé à l'état gazeux en IR ou en Raman ou déduites des bandes de combinaison (28).

Dérivés $\text{Mo(CO)}_{6-n}\text{L}_n$

Il est possible de prévoir pour chaque molécule de $\text{Mo(CO)}_{6-n}\text{L}_n$ le nombre de bandes C - O qu'elle doit présenter dans la région de 5μ . La connaissance de ce nombre de bandes a été utilisée pour aider à la caractérisation et à l'investigation des dérivés.

Dans les dérivés $\text{Mo(CO)}_{6-n}\text{L}_n$ la prévision des spectres d'absorption et de diffusion des vibrations d'extension C - O peut être faite en considérant seulement la symétrie de l'ensemble Mo(CO)_{6-n} . En effet, l'expérience a montré que la symétrie propre des ligands L ne modifie pas généralement celle de l'ensemble Mo(CO)_{6-n} de la molécule complexe.

L'identification des dérivés de substitution a été faite par l'examen du nombre, de la position et de l'intensité des bandes de vibration visibles en IR, dues aux extensions C - O.

Le tableau 5 indique les types de symétrie de tous les modes fondamentaux d'extension C - O (ou M - C) ainsi que leur activité en IR et Raman et en plus le nombre de bandes actives en IR et R.

Nous avons observé que les spectres des dérivés présentent en général un nombre de bandes d'absorption vers 5μ, en excellent accord avec les prévisions de ce tableau.

Dans les métaux carbonyle et leurs dérivés substitués, il est définitivement reconnu que le domaine des fréquences 2200-1700 cm⁻¹ est caractéristique des vibrations d'extension C - O. Il reste donc à relier chacune des bandes d'absorption observées dans ce domaine à un mode particulier d'extension C - O. L'étude en IR nous a permis de résoudre ce problème par comparaison avec les dérivés substitués analogues déjà étudiés (14, 18, 19, 26).

Dans les cas où les complexes n'ont pu être isolés et où plusieurs complexes ont des bandes de même fréquence, leur identification a cependant été réalisée en mesurant les intensités des bandes obtenues sur les spectres des solutions au fur et à mesure de la progression de la réaction.

II - ETUDE SPECTROGRAPHIQUE IR DES DERIVES : Mo(CO)_{6-n}L_n (n = 1, 2, 3).
L = (SC₂H₅)₃P, (SC₆H₅)₃P, (2 Cl-C₆H₄)₃P, (3 Cl-C₆H₄)₃P, (4 Cl-C₆H₄)₃P

1/ Cas des dérivés monosubstitués

Monosubstitués Mo(CO)₅L : (M = Mo parfois W, Cr). Pour les dérivés monosubstitués, on attend trois bandes actives en IR (tableau 5) : la bande dou-

TABLEAU 5

Molécules	Groupes de symétrie	Vibrations d'extension C - O actives en IR	Nombre de bandes en IR	Vibrations d'extension C - O actives en R	Nombre de bandes en R
Mo(CO) ₆	O _h	F _{1u}	1	A _{1g} +E _g m F	2
Mo(CO) ₅ L	C _{4v}	A ₁ +A ₁ +E f m F	3	A ₁ +A ₁ +B ₁ +E m m F f	4
Mo(CO) ₄ L ₂ cis	C _{2v}	A ₁ +A ₁ +B ₂ +B ₁ f m F m	4	A ₁ +A ₁ +B ₂ +B ₁ f m f m	4
Mo(CO) ₄ L ₂ trans	D _{4h}	E _u F	1	A _{1g} +B _{1g} m F	2
Mo(CO) ₃ L ₃ cis	C _{3v}	A ₁ E m F	2	A ₁ +E m F	2
Mo(CO) ₃ L ₃ trans	C _{2v}	A ₁ +A ₁ +B ₁ f m F	3	A ₁ +A ₁ +B ₁ f m F	3

Tableau 5 donnant les groupes de symétrie, la nature, l'intensité et le nombre des bandes de vibration d'extension C - O (ou M - C) actives en IR et en Raman des composés de type Mo(CO)_{6-n}L_n (F = forte, m = moyenne, f = faible).

blement dégénérée E de forte intensité et les deux bandes A_1 appartenant respectivement aux vibrations d'extension entièrement symétrique du groupe-ment C-O axial, d'une part, et aux quatre C-O équatoriaux d'autre part.

La bande A_1 de plus haute fréquence présente l'intensité la plus faible et l'autre bande A_1 une intensité moyenne par rapport à la bande E qui a la plus forte intensité.

Une particularité s'est révélée avec les composés $M(CO)_5[P(SC_6H_5)_3]$, ($M = Cr, Mo, W$) alors que dans tous les autres complexes $M(CO)_5L$ (y compris $L = P(OC_6H_5)_3$ mais sauf $L = P(C_6H_5)_3$) déjà étudiés on relève la succession dans l'ordre des fréquences décroissantes : $A_1 < A_1 < E$; dans le monosubstitué cité, on observe la succession $A_1 < E < A_1$ (tableau 6)

$M(CO)_5(SC_6H_5)_3P$	$A_1 [A_{1g}]$	E [F_{1u}]	$A_1 [E_g]$
$Cr(CO)_5(SC_6H_5)_3P$	2069	1959	1959
$Mo(CO)_5(SC_6H_5)_3P$	2078	1964	1958 ± 2
$W(CO)_5(SC_6H_5)_3P$	2077	1957	1952 ± 2

Tableau des 6 fréquences (en cm^{-1}) des vibrations d'extension C-O des dérivés monosubstitués $M(CO)_5(SC_6H_5)_3P$ ($M = Cr, Mo$ et W).

En outre nous avons observé pour le monosubstitué $Mo(CO)_5[(SC_2H_5)_3P]$ quatre bandes actives en IR ($A_1 + B_1 + A_1 + E$). Le monosubstitué trithioéthylphosphite pentacarbonyle molybdène $Mo(CO)_5[(SC_2H_5)_3P]$ présente une très grande analogie avec les dérivés monosubstitués trialkyle phosphite pentacarbonyle molybdène $Mo(CO)_5[(OR)_3P]$ ($R = C_2H_5, CH_3$). Tous ces composés présentent quatre bandes actives en IR, dans l'ordre $A_1 < B_1 < A_1 < E$.

On a déjà observé (19) l'apparition de la bande B_1 dans un complexe analogue $Mo(CO)_5[P(OCH_3)_3]$, que celui-ci soit à l'état de solution dans un carbure saturé ou à l'état gazeux.

Sans doute ce phénomène est-il à rapprocher de la levée de dégénérescence des bandes E des :



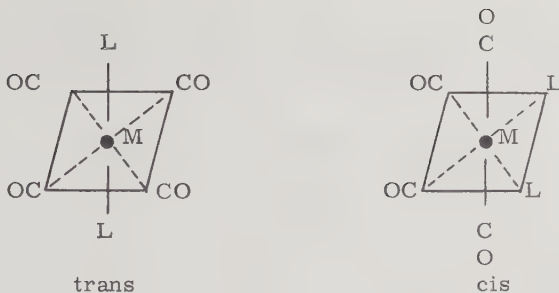
En effet dans les composés analogues $Mo(CO)_5[P(SC_6H_5)_3]$ et $Mo(CO)_5[P(OC_6H_5)_3]$, il n'y a pas apparition de bande B_1 supplémentaire, en même temps que les $Ni(CO)_3L$ de ces mêmes ligands n'ont pas leur bande E dédoublée.

Les deux anomalies (apparition d'une bande B_1 dans $Mo(CO)_5L$ et levée de dégénérescence de la bande E dans $Ni(CO)_3L$) semblent donc bien avoir la même cause, puisque ses manifestations indiquent que les symétries idéales $C_{4v}(Mo(CO)_5L)$ et $C_{3v}(Ni(CO)_3L)$ sont perturbées.

2/ Cas des dérivés disubstitués $Mo(CO)_4L_2$.

$L = P(2 Cl-C_6H_4)_3, P(3 Cl-C_6H_4)_3, P(4 Cl-C_6H_4)_3, P(SC_6H_5)_3$ et $P(SC_2H_5)_3$.

Les disubstitués $Mo(CO)_4L_2$ peuvent exister sous deux formes stéréoisomères.



Dans ces schémas les liaisons C - O sont colinéaires avec les liaisons Mo - C.

Pour le dérivé disubstitué cis les quatre bandes attendues sont théoriquement actives en IR. Certains dérivés disubstitués cis avaient déjà été isolés et étudiés au laboratoire. Ceci nous a permis d'attribuer les fréquences de vibration d'extension C - O aux différents modes, par comparaison avec les dérivés analogues déjà étudiés (P^{III} , As^{III} , etc.) et par la considération des intensités des bandes correspondantes.

Le mode A_1 de plus haute fréquence et la bande B_2 se rapportent aux vibrations d'extension des groupements CO en position trans l'un par rapport à l'autre.

De la grande variation du moment dipolaire pour le mode de vibration B_2 , résulte une forte intensité pour cette bande ; l'intensité de la bande A_1 au contraire sera relativement très faible. La bande B_1 et la seconde bande A_1 avec des intensités moyennes, sont relatives aux groupements CO en position trans par rapport à L.

a) Les disubstitués cis $(SC_2H_5)_3P$, $(SC_6H_5)_3P$ du type $Mo(CO)_4L_2$.

Les quatre bandes caractéristiques du dérivé disubstitué cis $Mo(CO)_4[(SC_2H_5)_3P]_2$ prévues par la théorie, ont été observées en IR.

Pour le dérivé analogue $Mo(CO)_4[(SC_6H_5)_3P]_2$ on n'a observé que deux bandes (la bande A_1 de plus haute fréquence et la bande B_2) les deux autres étant masquées par la présence du monosubstitué dont nous n'avons pu le séparer.

La bande B_2 du disubstitué cis du dérivé $Mo(CO)_4[(SC_6H_5)_3P]_2$ est confondue avec celle du disubstitué trans (E_u).

Nous avons refait la préparation (29) des dérivés $Mo(CO)_{6-n}[(OC_2H_5)_3P]_n$ ($n = 1, 2, 3$) pour déterminer les valeurs précises des fréquences relatives à ces composés. Nous avons résumé les valeurs obtenues dans le tableau 7, ceci a permis la comparaison des fréquences obtenues avec les fréquences des bandes des substitués avec $(SC_2H_5)_3P$.

b) Les disubstitués cis : $Mo(CO)_4L_2$.

$L = P(2 Cl-C_6H_4)_3$, $P(3 Cl-C_6H_4)_3$, $P(4 Cl-C_6H_4)_3$. Les spectres infra-rouge des trois dérivés disubstitués cis : $Mo(CO)_4[(4 Cl-C_6H_4)_3P]_2$, $Mo(CO)_4[(3 Cl-C_6H_4)_3P]_2$ et $Mo(CO)_4[(2 Cl-C_6H_4)_3P]_2$ laissent apparaître seulement deux des quatre bandes attendues ($2 A_1$), car les deux autres bandes de plus basse fréquences (B_1 et B_2) sont confondues avec la bande très forte E_u du dérivé trans.

A l'aide des tableaux 4 et 8 des fréquences et des figures I et IV, nous avons déterminé les fréquences des vibrations B_1 et B_2 des para, méta et ortho des complexes trichlorophénylphosphine par rapport aux différents dérivés substitués $Ni(CO)_{4-n}L_n$ et $Mo(CO)_{6-n}L_n$ ($n = 1, 2$) $L = P(C_6H_5)_3$ et PCl_3 .

TABLEAU 7

Substitués n	L modes	$P(OC_2H_5)_3$	$P(SC_2H_5)_3$	$P(OC_6H_5)_3$	$P(SC_6H_5)_3$
$Mo(CO)_5L$	A_1	2079	2077	2083	2078
	B_1	1994	1996		
	A_1	1964, 6	1965	1975	1958, 5
	E	1952, 3	1959	1963	1964
trans $Mo(CO)_4L_2$	E_u	1917	1931, 5	1940	1938
	A_1	2034	2034	2046	2039
	A_1	1949	1947		
	B_2	1941	1936		1938
	B_1	1939	1927		
$Mo(CO)_3L_3$ cis	A_1	1971, 6		1994	$\begin{cases} (1952) \\ 1982\ddagger \end{cases}$
	E	$\begin{cases} 1892 \\ 1883, 2 \end{cases}$		$\begin{cases} 1926 \\ 1916 \end{cases}$	$\begin{cases} (1883, 5) \\ 1910\ddagger \end{cases}$

Tableau 7 : Fréquences (cm^{-1}) des vibrations d'extension des liaisons C - O des composés $Mo(CO)_{6-n}L_n$ en solution dans le cétane.

I - Les valeurs entre parenthèses ont été obtenues pour le produit solide dispersé dans KBr.

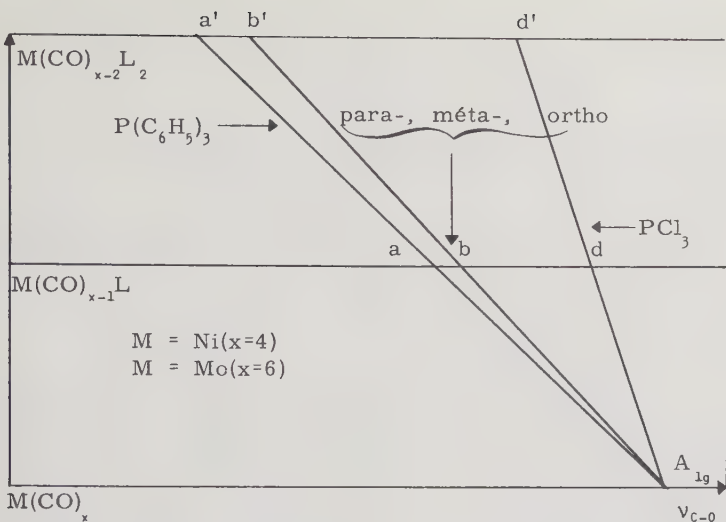
II($\ddagger$) - Valeur corrigée pour le produit dissous dans le cétane.

On procède de la façon suivante (voir schéma).

On écrit les rapports : $\frac{ab}{ad} = \frac{a'b'}{a'd'}$ qui définissent le déplacement, $P(C_6H_5)_3$ étant pris comme base de comparaison et PCl_3 comme substituant limite (il présente les fréquences les plus élevées) de cette famille de dérivés. On peut faire le calcul pour chaque type de bandes A_1 et B_1 des dérivés disubstitués $Ni(CO)_2L_2$, E_u des disubstitués trans $Mo(CO)_4L_2$ et la seconde bande A_1 des dérivés disubstitués cis.

Les rapports de déplacement des fréquences d'extension C - O observées montrent que le déplacement dû à la paratrichlorophénylphosphine $(4 Cl-C_6H_4)_3P$ est égal au dixième du déplacement dû à PCl_3 et, pour les dérivés méta et ortho ces rapports sont respectivement de 0,15 et 0,18.

Méthode de détermination des deux bandes B_2 et B_1 dans les dérivés disubstitués cis $Mo(CO)_4[(x Cl-C_6H_4)_3P]_2$ ($x = 2, 3, 4$)



On a vu que :

$$\frac{\nu_{(C-O)} \text{ para} - \nu_{(C-O)} P(C_6H_5)_3}{\nu_{(C-O)} PCl_3 - \nu_{(C-O)} P(C_6H_5)_3} \sim 0,10$$

d'où on peut écrire :

$$\nu_{(C-O)} \text{ para} = \nu_{(C-O)} P(C_6H_5)_3 + 0,1 [\nu_{(C-O)} PCl_3 - \nu_{(C-O)} P(C_6H_5)_3]$$

Plus généralement :

$$\nu_{(C-O)} L = \nu_{(C-O)} P(C_6H_5)_3 + X [\nu_{(C-O)} PCl_3 - \nu_{(C-O)} P(C_6H_5)_3]$$

si X est le rapport moyen de déplacement d'une série de substitués pour un ligand donné L.

D'où d'après les valeurs du tableau 8 :

- pour la bande B_2 du dérivé disubstitué cis :

$$\begin{aligned} \nu_{C-O} \text{ para} &= 1911 + 0,10 (1992-1911) \\ \nu_{C-O} \text{ para} &= 1919 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

- pour la bande B_1 :

$$\begin{aligned} \nu_{C-O} \text{ para} &= 1899 + 0,1 (1984-1899) \\ \nu_{C-O} \text{ para} &= 1907 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Pour les méta et ortho, on fait le même calcul, en utilisant les valeurs approchées suivantes :

$$\frac{\nu_{C-O} \text{ méta} - \nu_{C-O} P(C_6H_5)_3}{\nu_{C-O} PCl_3 - \nu_{C-O} P(C_6H_5)_3} = 0,15$$

et :

$$\frac{\nu_{C-O} \text{ ortho} - \nu_{C-O} \frac{P(C_6H_5)_3}{PCl_3}}{\nu_{C-O} \frac{P(C_6H_5)_3}{PCl_3}} = 0,18$$

On obtient les valeurs correspondantes du tableau 8. La précision obtenue sur les valeurs calculées est $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

Cette méthode nous permet donc de calculer les vibrations d'extension C-O des bandes B_2 et B_1 masquées par la bande E_u forte du disubstitué trans qui est toujours en forte proportion par rapport au disubstitué cis. La même méthode s'était déjà trouvée valable (26), appliquée à des complexes mixtes $M(CO)_{x-2}LL'$ ou $M(CO)_{x-2}L_2L'$.

a) *Cas des dérivés disubstitués trans* : $Mo(CO)_4L_2$

Tous les dérivés disubstitués trans $Mo(CO)_4L_2$ présentent une seule bande active en IR qui est nécessairement de symétrie E_u . Dans le cas des para et méta trichlorophénylphosphine, les bandes observées sont très semblables et symétriques, tandis que pour le dérivé $Mo(CO)_4[(2 \text{ Cl-C}_6\text{H}_4)_3P]_2$ on trouve une bande assez large et dédoublée sans qu'il soit possible de distinguer clairement les deux composantes. Ce dernier phénomène a déjà été signalé pour le dérivé $Mo(CO)_4[(OC_2H_5)_3P]_2$ trans et est également observé pour le disubstitué $Mo(CO)_4[(SC_2H_5)_3P]_2$ trans.

3/ Cas des dérivés trisubstitués

Trisubstitués cis $(Mo(CO)_3L_3)$. Ces dérivés doivent présenter deux bandes actives en IR ($A_1 + E$). La bande de haute fréquence A_1 correspond au mode de vibration d'extension entièrement symétrique du groupement C-O ; la bande (E) intense et relativement large par rapport à la bande A_1 , observée à basse fréquence est doublement dégénérée. Cette bande, dans les dérivés trisubstitués $Mo(CO)_3[(x \text{ Cl-C}_6\text{H}_4)_3P]_3$ ($x = 2, 3, 4$) présentent toujours un aspect plus ou moins dédoublé. Ce phénomène est considérable pour le dérivé ortho.

On a déjà vu que ce ligand introduit une anomalie (dédoublement de E) dans le spectre de $Ni(CO)_3[(2 \text{ Cl-C}_6\text{H}_4)_3P]$. Il n'a pas été possible de voir si $Mo(CO)_3[(2 \text{ Cl-C}_6\text{H}_4)_3P]$ présente une bande B_1 , normalement interdite, parce que ce complexe n'a pu être isolé du $Mo(CO)_6$, dont on attend que la bande F_{1u} recouvre la bande B_1 du monosubstitué.

Les valeurs des fréquences obtenues pour le trisubstitué de l'isomère para, à cause de sa faible solubilité, sont prises en dispersion dans la vaseline et les deux autres isomères (ortho et méta) ont été étudiés dans le cétane.

Le dérivé trisubstitué cis $Mo(CO)_3[(SC_6H_5)_3P]_3$ est insuffisamment soluble dans les carbures aliphatiques saturés pour permettre de l'étudier spectrographiquement en solution dans ces solvants organiques.

Nous l'avons donc étudié expérimentalement à l'état solide en le pulvérisant dans le bromure de potassium et nous avons calculé graphiquement les valeurs des fréquences de vibration C-O que ce dérivé posséderait s'il était soluble dans le cétane, pour permettre la comparaison avec les dérivés analogues.

TABLEAU 8

Substitués	Modes $\begin{matrix} L \\ \diagdown \end{matrix}$	$P(C_6H_5)_3$	$P(4\ Cl-C_6H_4)_3$	$P(3\ Cl-C_6H_4)_3$	$P(2\ Cl-C_6H_4)_3$	PCl_3
$Mo(CO)_5L$	A_1	2072, 8	2074, 2	2075, 3	2076	2094, 5
	B_1					
	A_1	1944	1957	1958±2	1960, 7	1999
	E	1950, 4	1951, 6	1953, 9	1956, 6	1985
$Mo(CO)_4L_2$ trans	E_u	1903	1911	1914, 5	1915	1986
	A_1	2022	2025, 5	2028, 5	2030, 5	2071, 5
	A_1	1929	1936, 7	1939	1948, 5	2002
	B_2	1911	(1919)	(1923)	(1926)	1992
	B_1	1899	(1907)	(1912)	(1916)	1984
$Mo(CO)_3L_3$ cis	A_1	{ 1934 † (1947)	1955 †	1959, 3	1961	2039, 5
	E	{ 1835 † (1853)	1867 †	1876	{ 1877, 5 1867, 7	1989

Fréquences (cm^{-1}) des vibrations d'extension des liaisons C-O des composés $Mo(CO)_{6-n}L_n$ en solution dans le cétane.

I - Les valeurs entre parenthèses ont été déterminées par interpolation entre les fréquences des composés voisins (voir texte).

II - (†) Ces valeurs ont été obtenues sur le produit solide dispersé dans la vaseline.

QUATRIÈME CHAPITRE

CORRÉLATIONS THÉORIQUES DES VIBRATIONS D'EXTENSION ET FILIATIONS EXPÉRIMENTALES DES FRÉQUENCES C-O DANS LES DÉRIVÉS : $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$ et $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$

FILIATION DES COURBES DES FRÉQUENCES DE VIBRATION D'EXTENSION C-O DES METAUX CARBONYLE

I - DÉRIVÉS $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$

Dans le cas des dérivés du nickel carbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$, qui possèdent au maximum deux modes de vibration d'extension C-O, on a constaté que les corrélations entre leurs modes de vibration se révèlent expérimentalement par des lois de variation régulière de fréquences (35). En effet, les fréquences des vibrations symétriques, d'une part, et les fréquences des vibrations antisymétriques, d'autre part, varient de façon extrêmement régulière lorsqu'on passe d'un dérivé $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$ au suivant. Dans ces conditions, les courbes de variation des fréquences (fig. I, II) obtenues avec divers ligands L forment deux faisceaux qui convergent respectivement l'un sur la fréquence de vibration symétrique A_1 , l'autre sur la fréquence de vibration antisymétrique F_2 du $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Sur les figures I, II, III relatives aux complexes que nous avons préparés et étudiés, on porte en ordonnées les degrés de substitution et en abscisses les fréquences de vibration d'extension C-O relatives aux vibrations C-O de même nature de ces substitués et on joint pour les deux types de vibration (vibrations symétrique A_1 et antisymétrique F_2) les points ainsi obtenus.

Il a été admis que les hautes fréquences C-O se rapportent, comme dans le cas des dérivés N^{III} , P^{III} , As^{III} , Sb^{III} , Bi^{III} , aux vibrations symétriques.

En faisant la même opération pour les différents ligands que nous avons étudiés, les courbes obtenues forment deux faisceaux qui, par extrapolation, au stade $\text{Ni}(\text{CO})_4$, convergent respectivement sur les fréquences 2045 et 2127 cm^{-1} (fig. I, II, III). Pour le cas de $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{SC}_2\text{H}_5)_2\text{P}$ ou $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{P}$ on a choisi pour fréquence de la vibration antisymétrique la moyenne des deux fréquences observées, séparées respectivement de 6 et 9 cm^{-1} .

La fréquence 2045 cm^{-1} , comme nous l'avons déjà dit, est celle de la vibration antisymétrique de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ visible en IR, en solution dans le cétane ; 2127 cm^{-1} est celle de la vibration symétrique C-O, interdite en IR du $\text{Ni}(\text{CO})_4$, en solution dans le cétane.

II - DERIVES $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$

Dans le cas des dérivés octaédriques $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$ nous avons constaté que certaines fréquences, que nous avons attribuées aux vibrations entièrement symétriques, se placent également sur une courbe régulière lorsque le degré n de substitution varie. Les courbes que nous avons obtenues à partir de ces fréquences pour les différents ligands L utilisés convergent sur la fréquence de vibration 2120 cm^{-1} totalement symétrique (A_{1g}) de l'hexacarbonyle, visible en Raman seulement.

Les résultats spectrographiques obtenus pour les dérivés $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$ et $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$ confirment une grande analogie entre les dérivés tétraédriques et octaédriques : ainsi il est probable que les corrélations qui rendent compte des faits expérimentaux dans le premier cas, s'appliquent également au second.

Il a été justifié (14,19) que les groupements $\text{C}-\text{O}$ se comportent presque toujours du point de vue vibrationnel comme s'ils étaient indépendants du reste de la molécule. Dans ces conditions, il est possible d'étudier les modes de vibration d'extension $\text{C}-\text{O}$ indépendamment des autres modes de vibration d'extension ou de déformation du reste de la molécule. Les vibrations d'extension $\text{C}-\text{O}$ des ensembles $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}$ et $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}$ dans les molécules $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$ et $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$ donnent naissance aux vibrations d'extension $\text{C}-\text{O}$ et à des vibrations d'extension $\text{M}-\text{L}$ de basse fréquence.

Le fait que ces dernières variations ont des fréquences très inférieures à celles des vibrations $\text{C}-\text{O}$ permet de fixer sans ambiguïté les corrélations. Il suffit de considérer que les fréquences de deux vibrations de même symétrie ne doivent pas se croiser lorsque n varie.

L'établissement d'une corrélation approximative linéaire entre les fréquences des vibrations dégénérées : F_{1u} pour $\text{Mo}(\text{CO})_6$, E pour $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}$, E_u pour $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2$ trans et E pour $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$ cis, analogue à celle qui a été remarquée pour les vibrations antisymétriques des substitués $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$, nous a permis de faire presque toutes les attributions des vibrations observées :

a) Aucune corrélation de symétrie (18,19) n'existe entre E_u du disubstitué trans $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2$ et E du dérivé trisubstitué cis $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$, mais elle existe entre E_u du disubstitué trans et B_1 du trisubstitué trans.

Or, les deux vibrations E du $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$ cis et B_1 du trisubstitué trans ont des fréquences très voisines dans le cas des substitués P^{III} , ainsi il est possible de se servir des vibrations E du monosubstitué et E_u du disubstitué trans pour rechercher au moyen d'une relation à peu près linéaire la position de vibration E des trisubstitués dans le cas des autres ligands.

b) En réalité, il n'y a pas de corrélation entre les dérivés disubstitués cis et $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$ cis puisque le groupe de symétrie du dérivé trisubstitué cis (C_{3v}) n'est pas un sous-groupe de celui du dérivé disubstitué cis, mais le groupe C_{3v} de $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$ est un sous-groupe de groupe O_h du $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Cependant, il est logique de supposer que les vibrations entièrement symétriques A_1 se correspondent.

Les figures (IV, V, VI, VII, VIII, IX) montrent que les vibrations $\text{C}-\text{O}$ des dérivés $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$ se répartissent en trois filiations (A_{1g}) (E_g) (F_{1u}) qui se déduisent respectivement des vibrations A_{1g} , E_g , F_{1u} du $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Par extrapolation des courbes de filiation pour un type de vibration donné, nous obtenons une convergence vers la valeur de la vibration d'ex-

tension fondamentale correspondante de C - O dans le molybdène carbonyle.

Ces valeurs de convergence par extrapolation obtenues dans chaque figure sont en accord avec les valeurs précédentes obtenues par spectrographie IR et Raman (R) pour le molybdène carbonyle en solution dans les carbures saturés.

Les deux tableaux (3 et 4) groupent les résultats spectrographiques relatifs aux dérivés du $\text{Ni}(\text{CO})_4$ dans deux séries différentes de ligands :

La 1ere série A : s'applique aux dérivés des trithiophosphites (aryl, alkyl) $\text{P}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ et de ses analogues $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ et $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

La 2eme série B : s'applique aux dérivés des trois isomères de la trichlorophénylphosphine : $\text{P}(2 \text{ Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$, $\text{P}(3 \text{ Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ et $\text{P}(4 \text{ Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ et des ligands comparables $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ et PCl_3 .

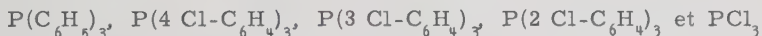
Les tableaux (7, 8) résument les résultats spectrographiques relatifs aux dérivés du molybdène carbonyle pour les deux séries de ligands ci-dessus, L'homogénéité des résultats obtenus, tant pour les dérivés du nickel carbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$ ($0 \leq n \leq 3$) que pour ceux du molybdène carbonyle $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$ ($0 < n < 3$), < montre une variation régulière des fréquences pour chaque mode de vibration appartenant à une filiation donnée, en fonction du degré de substitution et de la basicité du ligand (fig. I à IX).

Les courbes obtenues permettent de classer dans chaque série précédente les ligands étudiés, suivant l'ordre décroissant de leur basicité :

1ere série :



2eme série :



Cette classification permettra de comparer dans la première série les effets différents de l'oxygène et du soufre dans les chaînes aliphatiques et aromatiques sur l'atome donneur P.

Dans la 2eme série, nous étudierons l'influence du substituant suivant sa position (ortho-, méta-, para-) sur le noyau benzénique, et nous justifierons que l'effet global (inductif et mésomère) de la charge, apportée sur le centre fonctionnel (P) par un substituant attracteur (Cl), peut être classé suivant l'ordre attracteur croissant des positions ortho, méta, para, c'est-à-dire suivant le nombre décroissant des liaisons C - C du noyau benzénique entre le substituant et le centre fonctionnel.

Dans de nombreux cas, ceci est en accord avec les classifications de Hammett et de Taft et avec la théorie de la distribution électronique dans les séries aromatique et aliphatique substituées.

A - COURBES EXPERIMENTALES DES FILIATIONS DES FREQUENCES C - O DANS LES DERIVES : $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$

I - COURBES DES DERIVES $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$ DES LIGANDS DE LA SERIE

$\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{P}(4 \text{ Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3, \text{P}(3 \text{ Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3, \text{P}(2 \text{ Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ et PCl_3

Si on porte en ordonnées le degré de substitution et en abscisses les fréquences de vibration d'extension C - O relatives aux valeurs expérimentales, pour les dérivés du nickel carbonyle avec les différents ligands étudiés, les fréquences de vibration qui se correspondent par corrélation, se placent sur des courbes très régulières. A chaque filiation théorique (A_1) et (F_2) correspond un réseau de courbes, de telle sorte que les filiations se manifestent expérimentalement par un système de courbes régulières de fréquences.

Des systèmes de courbes peuvent être établis avec les fréquences des dérivés $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$ étudiés pour chaque ligand utilisé.

Les pentes de ces courbes croissent lorsqu'on passe des dérivés du ligand $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ à ceux des ligands trichlorophénylphosphine $\text{P}(\text{ClC}_6\text{H}_4)_3$ ou PCl_3 . Dans ces conditions, nous avons tracé pour les filiations (A_1) et (F_2) un faisceau de courbes relatives à chaque ligand L étudié (fig. I et II).

Cette différence des pentes des courbes de filiation, et par conséquent cette différence de basicité, est due à l'atome de chlore dans la molécule PCl_3 qui est directement attaché à l'atome donneur phosphore (P), mais dans les trois isomères de la trichlorophénylphosphine, l'influence de l'atome de chlore est diminuée par le noyau benzénique. En fait, les quatre phosphines ont des basicités assez voisines lorsqu'on les compare à celle de PCl_3 .

La courbe de filiation des vibrations antisymétriques des dérivés orthotrichlorophénylphosphine $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}[(2 \text{ Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_n$ ($n = 1, 2$) se superpose à celle des dérivés méta $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}[(3 \text{ Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_n$ ($n = 1, 2$) (fig. II).

La différence des fréquences de vibration d'extension symétriques C - O entre les dérivés ortho et méta de $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}[(x \text{ Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_n$ ($n = 1, 2, 3$), ($x = 2, 3$) augmente avec le degré de substitution (n) (fig. I), tandis que les dérivés para présentent toujours des valeurs de fréquence plus basses que les deux autres dérivés méta- et ortho-.

La bande E du monosubstitué $\text{Ni}(\text{CO})_3[(2 \text{ ClC}_6\text{H}_4)_3\text{P}]$ est dédoublée : 2010 et 2004 cm^{-1} . Nous avons donc porté la moyenne de ces fréquences 2007 cm^{-1} sur le graphique.

II - COURBES DES DERIVES $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$ DES LIGANDS DE LA SERIE $\text{L} = (\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{P}, (\text{SC}_6\text{H}_5)_3\text{P}, (\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ et $(\text{SC}_2\text{H}_5)_3\text{P}$

Nous avons procédé avec les complexes de ces ligands de la même façon qu'avec les complexes des ligands précédents (fig. III). Les courbes b, c (fig. III) relatives aux vibrations symétriques des dérivés $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}[\text{P}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3]_n$ ($n = 1, 2$) et $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}[\text{P}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3]_n$ ($n = 1, 2, 3$) sont confondues.

Les mêmes courbes relatives aux vibrations non symétriques sont également très voisines.

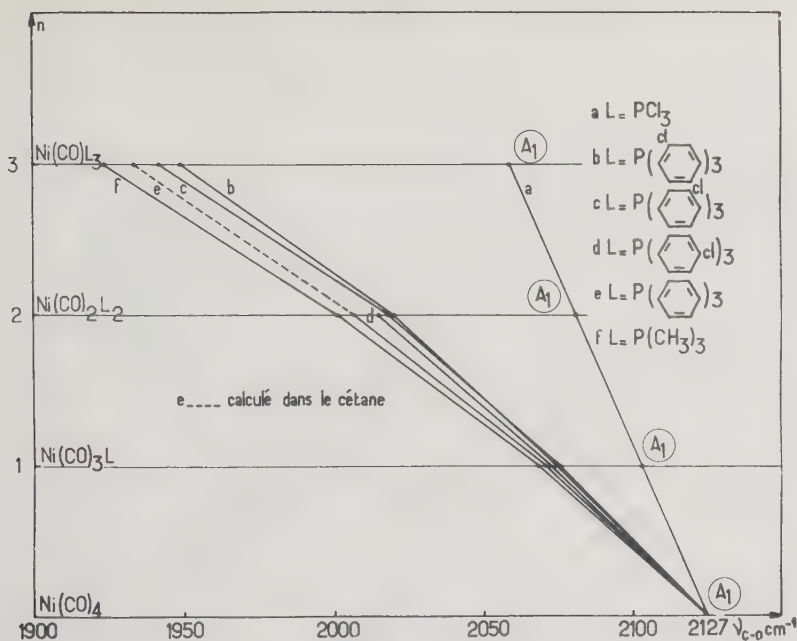


Fig. I - Fréquences des vibrations d'extension C-O de la filiation $[A_1]$ des composés $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$.

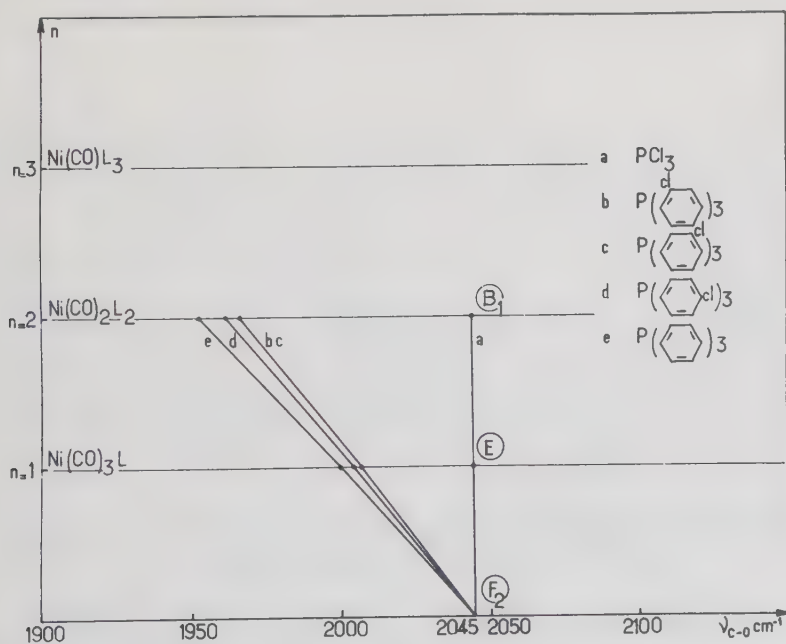


Fig. II - Fréquences des vibrations d'extension C-O de la filiation $[F_2]$ des composés $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$.

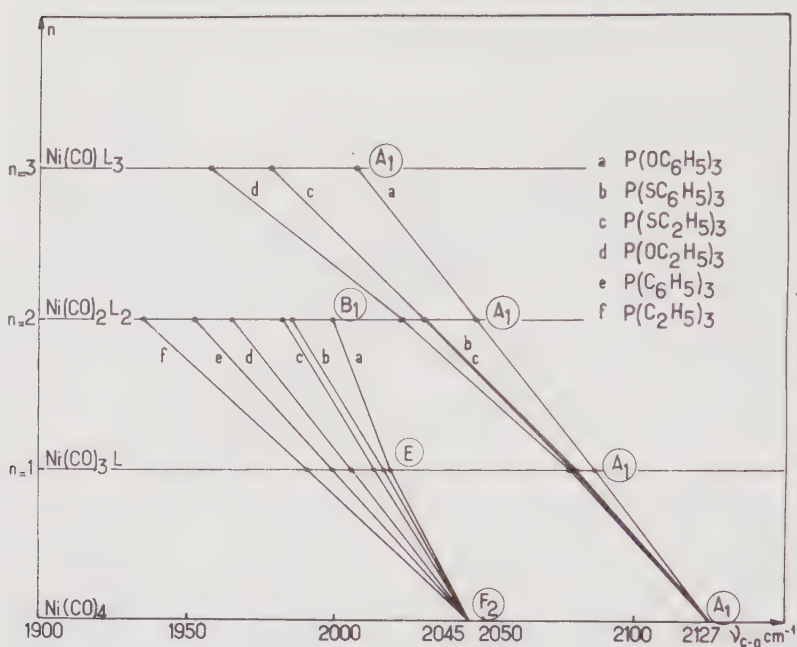


Fig. III - Fréquences des vibrations d'extension C-O des filiations $[A_1]$ et $[E_2]$ des composés $Ni(CO)_{4-n}L_n$.

On observe par contre que l'écart du déplacement des fréquences entre les ligands analogues $(OC_2H_5)_3P$ et $(OC_6H_5)_3P$ est considérable, qu'il s'agisse des vibrations symétriques ou non symétriques.

Cette figure fait apparaître un ordre de classement des ligands à atome P ; dans l'ordre de basicité décroissante : $P(OC_2H_5)_3$, $P(SC_2H_5)_3$, $P(SC_6H_5)_3$, $P(OC_6H_5)_3$.

Finalement la loi de variation régulière des fréquences, établie pour les dérivés du type $Ni(CO)_{4-n}[(PA_3)]_n$ où les ligands comportent des liaisons P-C, P-N, P-O, P-F reste valable avec les dérivés de structures analogues que nous avons étudiés, de même qu'elle a été vérifiée avec les ligands de type $1A_3$ (1 = N, As, Sb, Bi) (18, 26, 36) ou CNR (37, 38) ou NO (39).

B - COURBES EXPERIMENTALES DES FILIATIONS DES FREQUENCES C - O DES DERIVES $Mo(CO)_{6-n}L_n$

I - COURBES DES DERIVES $Mo(CO)_{6-n}L_n$ DES LIGANDS DE LA SERIE
 $L = P(C_6H_5)_3$, $P(4\ Cl-C_6H_4)_3$, $P(3\ Cl-C_6H_4)_3$, $P(2\ Cl-C_6H_4)_3$ et PCl_3

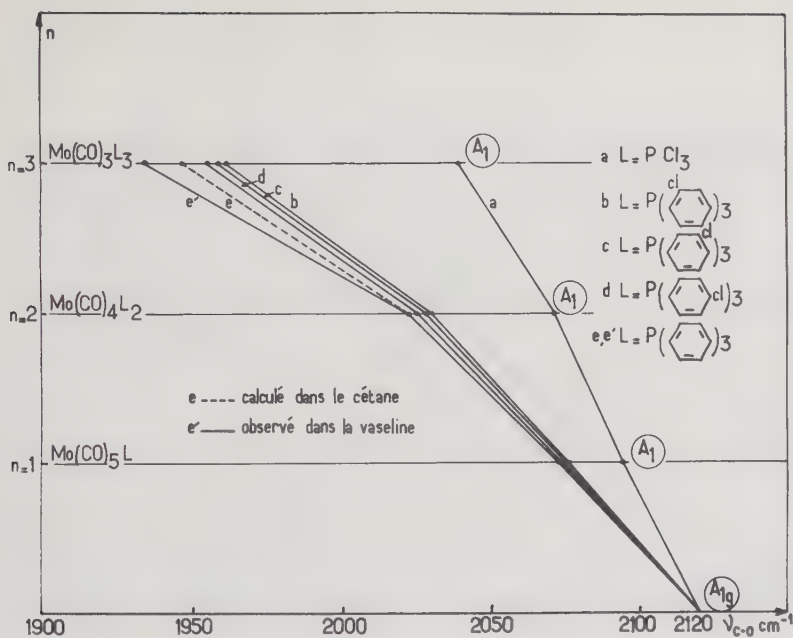


Fig. IV - Fréquences des vibrations d'extension C-O de la filiation $[A_1]$ des dérivés $Mo(CO)_{6-n}L_n$.

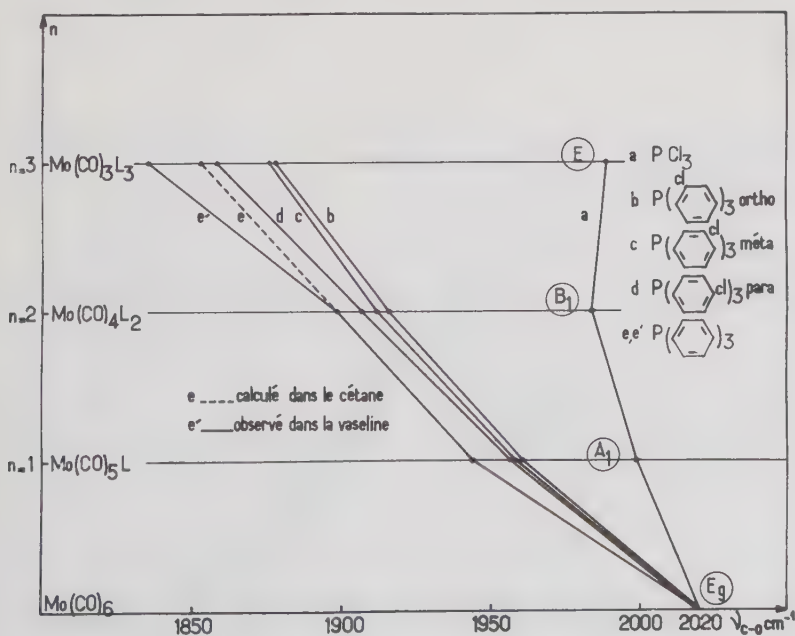


Fig. V - Fréquences des vibrations d'extension C-O de la filiation $[E_g]$ des dérivés $Mo(CO)_{6-n}L_n$.

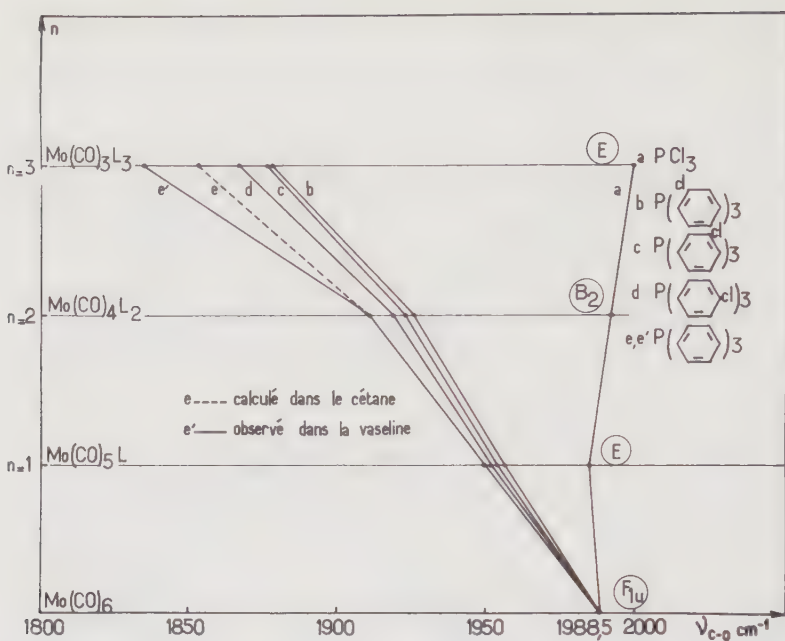


Fig. VI - Fréquences des vibrations d'extension C-O de la filiation $[F_{1u}]$ des dérivés $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$.

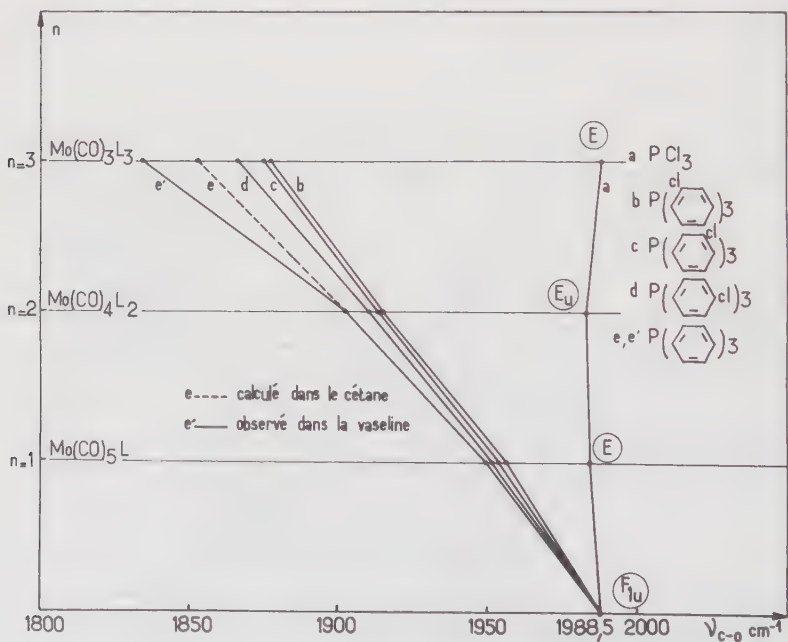


Fig. VII - Fréquences des vibrations d'extension C-O de la filiation $[F_{1u}]$ des dérivés $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$.

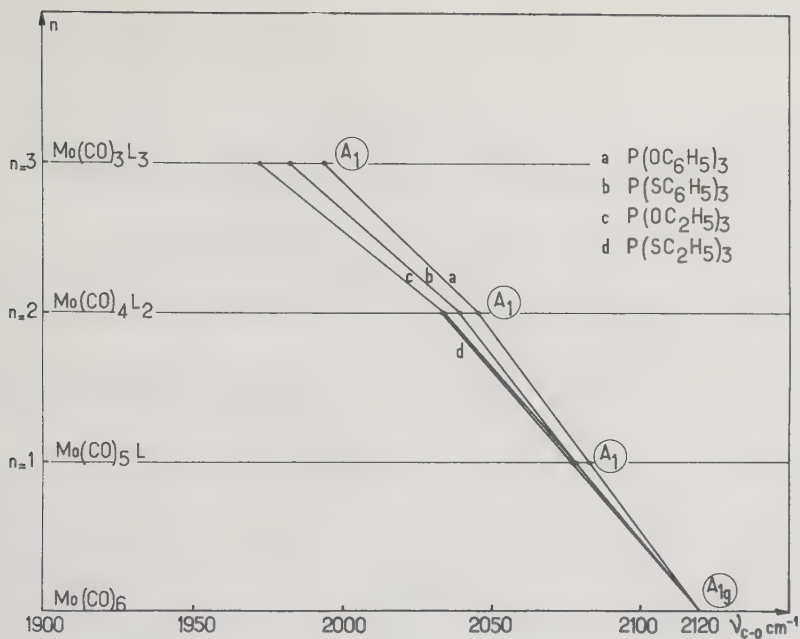


Fig. VIII - Fréquences des vibrations d'extension C-O de la filiation $[A_{1g}]$ des composés $\text{Mo(CO)}_{6-n}\text{L}_n$.

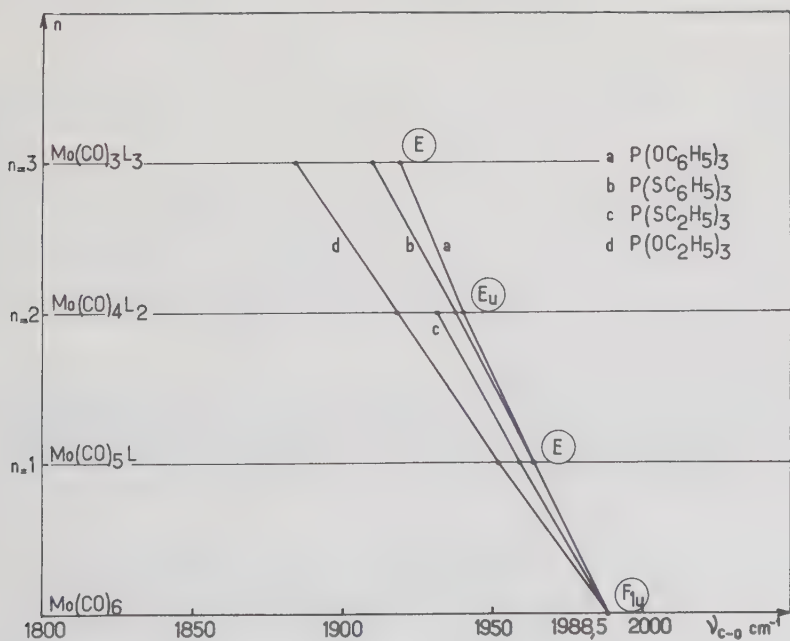


Fig. IX - Fréquences des vibrations d'extension C-O de la filiation $[F_{1u}]$ des dérivés $\text{Mo(CO)}_{6-n}\text{L}_n$.

Nous avons porté en ordonnées le degré de substitution et en abscisses les fréquences de vibration d'extension C - O relatives aux valeurs expérimentales, pour les dérivés de $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$ avec les différents ligands étudiés.

Les fréquences des vibrations d'extension C - O des dérivés $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$ peuvent se placer comme les dérivés tétraédriques de $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$ sur des courbes régulières. A chaque filiation théorique (A_{1g}), (E_g), (F_{1u}) correspond un réseau de courbes.

Le faisceau de courbes obtenues pour chaque filiation, lorsque L varie de $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ à PCl_3 , est tout à fait comparable à celui qui apparaît dans les dérivés $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$, en particulier les courbes de filiation des fréquences des vibrations entièrement symétriques des dérivés $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$ et des dérivés $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$ présentent une grande analogie.

Les figures IV à VII présentent les différentes filiations (A_{1g}), (E_g), (F_{1u}).

D'après ces figures on peut classer les différents ligands de cette série exactement dans le même ordre que celui déjà obtenu avec les dérivés $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$, c'est-à-dire dans l'ordre de basicité décroissante : $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5$ et PCl_3 . Sur les figures IV à VII les fréquences représentées des vibrations A_1 et E du composé $\text{Mo}(\text{CO})_6[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3$ sont celles que ce composé présenterait s'il était soluble dans le cétane : elles ont été calculées à partir des fréquences observées sur le composé dispersé dans la vaseline et en se servant des fréquences des composés trisubstitués cis des ligands PCl_3 et $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Les deux figures VI et VII présentent les réseaux de courbes de filiation (F_{1u}) d'après les corrélations entre les substitués, suivant le passage par le disubstitué trans (E_g) ou cis (B_2).

II - COURBES DES DERIVES $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$ DES LIGANDS DE LA SERIE L = $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ et $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$

Nous avons tracé de la même façon les courbes de filiation des fréquences de vibration pour différents dérivés $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$ de cette série et nous avons obtenu les deux figures VIII et IX appartenant respectivement aux filiations (A_{1g}) et (F_{1u}). Les valeurs des fréquences du dérivé trisubstitué $\text{Mo}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3]_3$ ont été déterminées graphiquement par rapport aux dérivés di- et trisubstitués : $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_n$ et $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}[\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_n$ ($n = 2, 3$) dans le cétane.

L'ensemble des fréquences de vibration d'extension C - O obtenues à partir des dérivés $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$ et $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$ confirme l'ordre de classement précédent de la basicité pour cette série de ligands : l'ordre décroissant de basicité de ces ligands est le suivant : $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ et $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$.

CINQUIÈME CHAPITRE

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS RELATIFS AUX DÉRIVÉS DES
LIGANDS ORTHO-, META- ET PARATRICHLOROPHENYLPHOSPHINE
(x Cl-C₆H₄)₃ ($x = 2, 3, 4$)

I - CLASSIFICATION DES LIGANDS EN FONCTION DE LEUR BASICITÉ

L'étude spectrographique des dérivés substitués de nickel carbonyle Ni(CO)₄ [1 A₁], et de molybdène carbonyle Mo(CO)₆ [1 A₁], ($n = 1, 2, 3$), ($R = NH$, PH , AsH , SbH et BH et $A = F$, Cl , Br , OC_6H_5 , OC_6H_4 , C_6H_5 , C_6H_4 , CH_3) (14, 15, 16, 25, 35), a permis d'établir une relation entre le déplacement des fréquences de vibration d'étirement C-O dans les dérivés substitués des métaux carbonyle et la basicité des ligands PA₃.

En étudiant l'action des ligands sur les ν_{C-O} de PCl₃ à PR₃, on a montré que : le phénomène d'abaissement des fréquences d'étirement C-O est fondamentalement dû à des effets d'induction parce que PR₃ a une capacité de donneur beaucoup plus grande que PCl₃, la charge négative ainsi apportée se répartit vers les ligands CO vers récepteurs (14), on observe clairement cette différence sur les figures (I, II, IV à VII) qui présentent l'influence de l'atome Cl dans le déplacement des fréquences C-O.

Les deux schémas suivants peuvent donc représenter :



les deux types dérivés mixtes carbonyle-ligand.

Que le phénomène soit fondamentalement dû à un effet inductif (16) n'exclut pas qu'il puisse s'y superposer un phénomène de résonance moins important et agissant dans le même sens, la liaison π (M $\rightarrow$ IR₃) croissant alors de PR₃ à PCl₃.

D'après le schéma ci-dessus, le transfert ($\sigma - \pi$) est beaucoup plus petit dans (M $\leftarrow$ PCl₃) que dans (M $\leftarrow$ PR₃). En considérant les comportements des donneurs NR₃ et PR₃, on a démontré que la liaison π de M $\rightarrow$ PR₃ ne peut que nulle ou très faible. En conséquence, on pense que la variation ($\Delta\nu_{C-O}$) de PCl₃ à PR₃ est en fait seulement la variation $\Delta\nu_{C-O}$ de PCl₃ à PR₃ et est responsable des fortes variations des fréquences ν_{C-O} de PR₃ à PCl₃.

Ainsi on peut faire varier la capacité ou le pouvoir donneur du phosphore par l'utilisation de groupements différents A (PA_3) d'électro-affinité variable.

Nous avons, pour une étude plus fine, utilisé un même groupement A (PA_3) quasi constant dont l'électronégativité était modifiée par substitution. Ceci se trouve en particulier réalisé dans la série des trichlorophénylphosphine, ortho-, méta- et para-.

La différence considérable de déplacement des fréquences ($\nu_{\text{C-O}}$) dans les substitués des métaux carbonyle de PCl_3 à PR_3 , nous a permis de choisir l'atome de chlore comme substituant sur le noyau benzénique, car nous avons pensé que l'influence de cet atome sur l'atome de phosphore serait plus importante que celle des groupements donneurs, tels les groupements alkyle, dans différentes positions (ortho-, méta-, para-).

Le choix de l'atome fluor (F) aurait encore été préférable comme substituant, mais aurait entraîné trop de difficultés sur le plan expérimental. Pour ces raisons nous avons étudié l'effet de la charge globale de l'atome chlore suivant sa position (ortho-, méta-, para-) sur le noyau benzénique. Nous avons signalé que l'effet de PR_3 sur la variation $\nu_{\text{C-O}}$ dans les dérivés métaux carbonyle est fondamentalement inductif.

Nous avons trouvé intéressant de mesurer comparativement la charge effective provenant de l'influence d'un substituant (Cl) sur noyau benzénique dans différentes positions, par rapport au centre fonctionnel ($\geq \text{P}$).

On espère ainsi établir une relation entre la position des substituants (atomes ou radicaux organiques), et la variation des $\nu_{\text{C-O}}$.

Nous avons déjà vu que les différents dérivés substitués des métaux carbonyle par les trois isomères ortho-, méta-, para- trichlorophénylphosphine, présentent des courbes régulières et différentes de filiation des fréquences de vibrations d'extension C-O.

Ceci montre qu'un substituant donné sur le noyau aromatique, apporte une basicité propre au noyau, suivant la position du substituant. Le sens du déplacement régulier des fréquences permet de conclure à la variation d'électronégativité du noyau substitué.

II - DIVERS FACTEURS DE L'EQUILIBRE ELECTRONIQUE DU NOYAU BENZENIQUE

On sait que les électrons π délocalisés du noyau benzénique constituent un ensemble interdépendant, tel qu'une influence électronique (attraction ou répulsion) à un sommet, se répercute sur l'ensemble de la structure.

La fixation d'un substituant à la place d'un des atomes d'hydrogène d'un hydrocarbure, modifie de façon notable la réactivité de la molécule, déterminant en particulier la place d'une substitution ultérieure. Ces modifications des réactivités traduisent en fait des déplacements électroniques (40) dont il s'agit de déterminer la nature et la grandeur.

Donc si un noyau aromatique porte déjà un substituant, celui-ci modifie la réactivité du noyau. La modification de la réactivité dépend du caractère du substituant.

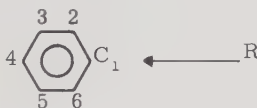
A - L'INFLUENCE D'UN SUBSTITUANT

On a déjà constaté que l'action d'un substituant est la résultante de deux effets juxtaposés :

a) L'effet inductif dû à la différence des électronégativités entre le substituant et l'hydrogène qu'il remplace.

b) L'effet mésomère (électromère), dû à l'apparition du fait de la présence du substituant sur le noyau benzénique, de nouvelles formes mésomères, qui modifient les valeurs relatives des poids des formules des différents degrés d'excitation (41).

Dans certains cas, ces deux effets s'ajoutent simplement (ex. benzoate d'éthyle) ; dans d'autres, ils sont en sens inverse (ex. : chlorobenzène). Dans un noyau aromatique où un substituant donneur d'électrons est porté par un sommet (C_1) le sextet π va être déplacé vers les cinq autres sommets (40) qui vont acquérir ainsi une charge partielle négative (effet inductif).



Pour un substituant accepteur les 5 autres sommets acquièrent une charge partielle positive. Dans le cas du substituant donneur, le noyau est globalement plus riche en électrons que le noyau benzénique non substitué (40).

La charge partielle $-\delta$ est apparue surtout en ortho et para.

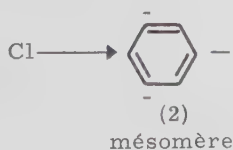
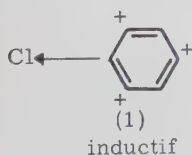
Par contre, pour un substituant attirant les électrons comme les halogènes, le noyau est globalement appauvri en électron ; cet appauvrissement en électrons est particulièrement sensible en ortho et para.

Cette classification (inductif - mésomère) est valable en général, mais la distinction des deux classes n'est pas toujours bien définie, en particulier pour les halogènes.

Il faut remarquer que les substituants attracteurs d'électrons les plus habituels : halogènes, NH_2 , OH , OR , exercent leur influence surtout comme groupes électromères (donneurs + E) et ont ainsi une forte influence comme donneurs d'électrons, car c'est toujours cet effet qui l'emporte ; ils dirigent en ortho et para. Ce dernier effet est plus fort en para qu'en ortho (42).

On peut expliquer autrement que le sommet para (dans le cas du substituant chlore) est plus donneur que l'ortho et encore plus donneur que le méta.

L'action des substituants comme le chlore résulte de ce qu'au total (effet inductif et mésomère (schéma ci-dessous)



ils provoquent des répulsions d'électrons vers les sommets ortho, para. On trouve ainsi la concentration relative des charges en méta moins importante qu'en para. Mais le groupement donneur d'électrons (CH_3) exerce seulement l'effet inductif donneur dans le noyau benzénique.

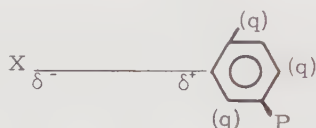
B - PHENOMENE D'AMORTISSEMENT DE L'EFFET INDUCTIF

On a déjà démontré (43, 44) qu'il y a un facteur d'amortissement de l'effet inductif du substituant X qui influence le centre fonctionnel (P) à travers le

noyau interposé (X--P).

On a proposé (44) qu'une liaison C-C du noyau benzénique amortit 1/3 de l'effet inductif du substituant vers le centre fonctionnel.

1/ Pour le sommet méta on peut écrire :



$$\delta^- = -3q$$

$\delta^+ = +3q$, si q est la charge positive sur chacun des sommets ortho et para.

La charge effective pour méta est égale à Z_m : Z_m est la somme des charges apportées par les deux sommets ortho et le sommet para par rapport au groupement substituant, affectée d'un coefficient d'amortissement de 1/3 par liaison (43).

$$Z_m = 2 \left[q \left(\frac{1}{3} \right) + q \left(\frac{1}{3} \right)^3 \right] + 2q \left(\frac{1}{3} \right)^3$$

ou

$$Z_m = 2q \left(\frac{1}{3} \right) + \frac{1}{81} \left[2q \left(\frac{1}{3} \right) \right] + 2q \left(\frac{1}{3} \right)^3$$

On néglige :

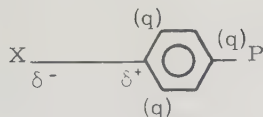
$$\frac{1}{81} \left[2q \left(\frac{1}{3} \right) \right] \text{ devant } 2q \left(\frac{1}{3} \right)^3$$

donc :

$$Z_m = 2q \left(\frac{1}{3} \right) + 2q \left(\frac{1}{3} \right)^3$$

$$Z_m \simeq 0,74q$$

2/ Pour le sommet para on a :



$$Z_p = q + 2 \left[q \left(\frac{1}{3} \right)^2 + \left(\frac{1}{3} \right)^4 \right]$$

On néglige :

$$q \left(\frac{1}{3} \right)^4 \text{ devant } q \left(\frac{1}{3} \right)^2$$

donc :

$$Z_p = q + 2 q \left(\frac{1}{3} \right)^2 \simeq 1,22 q$$

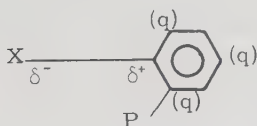
On voit ainsi que l'amortissement de l'effet du substituant sur le centre fonctionnel para est plus petit que sur le centre méta.

Le même calcul a été fait pour la position ortho

$$Z_o = q + 2 q \left(\frac{1}{3} \right)^2 + 2 q \left(\frac{1}{3} \right)^4$$

$$Z_o = q + 2 q \cdot \frac{1}{9} + 2 q \cdot \frac{1}{81}$$

$$Z_o \sim 1,25 q$$



C - EFFET ORTHO

Pour la position ortho nous verrons ci-après qu'un substituant exerce sur le carbone du noyau benzénique en position ortho, une action particulière qui fait apparaître que ce carbone porte des charges moins importantes que les carbones en position méta et para.

On a reconnu depuis longtemps qu'une substitution en ortho peut modifier considérablement, et souvent d'une manière inattendue, les propriétés des fonctions aromatiques. Le nom d'EFFET ORTHO donné à ces phénomènes recouvre en réalité des influences de nature différente et de sens parfois opposés :

- 1/ l'encombrement
- 2/ l'inhibition stérique de résonance
- 3/ les effets inducteurs
- 4/ la chélation.

1/ L'encombrement stérique ne joue souvent un rôle qu'en deuxième substitution.

2/ L'inhibition stérique de résonance provoquée par le substituant en ortho est susceptible de couper la transmission des effets électroniques venant du noyau vers la fonction considérée, par interdiction de coplanéité. Pour cette raison l'effet électromère E d'un groupement déterminé est parfois plus sensible en para qu'en ortho.

3/ Les effets inducteurs sont beaucoup plus intenses lorsqu'ils sont exercés par un substituant en ortho, d'autant qu'ils ont alors la faculté de se transmettre directement dans l'espace par effet de champ.

4/ La chélation phénomène qui ne peut jouer qu'entre groupements voisins, confère souvent aux substitués ortho des propriétés particulières.

C'est à cette multiplicité de facteurs qu'il faut attribuer les difficultés fréquemment rencontrées dans l'interprétation des effets ortho. C'est ainsi que les acides benzoïques substitués en ortho par des fonctions aussi disséminables que les hydroxyles, les halogènes et les groupes nitrés etc. sont tous plus acides que les isomères méta et para correspondants et ceci pour les différentes raisons que nous avons mentionnées.

D'après les théories précédentes, les ligands de trichlorophénylphosphine ($x \text{ Cl-C}_6\text{H}_4$)₃P, ($x = 2, 3, 4$) contiennent un atome de chlore qui peut exercer un effet inductif vis-à-vis du centre fonctionnel P (rôle attracteur) et un effet électromère (rôle donneur) dans le cas des isomères ortho et particulièrement para.

Il apparaît donc maintenant nécessaire de chercher une relation entre les fréquences $\nu_{\text{C=O}}$ des métaux carbonyle substitués par les différents isomères (ortho, méta, para) trichlorophénylphosphine, et des grandeurs physiques telles que les constantes polaires (σ°) que Taft et Hammett ont défini pour certaines positions de l'atome chlore sur le noyau benzénique.

D - EQUATIONS DE HAMMETT ET TAFT

En série benzénique, une appréciation quantitative des effets électroniques a pu être obtenue par Hammett pour divers substituants situés en méta et para.

Si on désigne par K_o la constante d'ionisation de l'acide benzoïque

H -  - COOH et par K la constante d'ionisation des acides benzoï-

ques substitués sur le noyau benzénique, on a la relation (45) :

$$\log \frac{K}{K_o} = \sigma \rho + \Psi \quad (1)$$

σ est la constante de Hammett, qui dépend de la position de l'atome ou du groupement substituant (par exemple Cl) sur le noyau benzénique. ρ est une constante dépendant des conditions de réaction (température, solvant, etc.) Ψ est la constante de l'effet de résonance.

Taft (43) a repris l'équation de Hammett et a donné de nouvelles valeurs pour divers substituants situés en position méta et para. Il a introduit une nouvelle constante σ° , qui doit représenter seulement les effets polaires des substituants, tandis que la constante de Hammett est relative globalement aux effets polaires et de résonance.

Les dérivés orthosubstitués échappent à la loi de Hammett et Taft et conduisent à des points aberrants, probablement par suite de l'intervention de facteurs supplémentaires d'ordre stérique.

Dans l'ensemble, les valeurs des constantes sont positives pour les substituants électronégatifs (F, Cl, Br) exerçant sur les électrons une attraction par effet - I (inductif) ou - E (électromère) ; elles sont négatives pour les substituants électropositifs repoussant les électrons par effet + I ou + E.

Bien que ces paramètres ne présentent qu'une moyenne entre les valeurs obtenues pour de nombreuses réactions avec des écarts-types importants, ils permettent de comparer les influences électroniques entre les résultats obtenus au moyen des dérivés des métaux carbonyle (méthode statique) et ceux de Taft (méthode dynamique).

TABLEAU 9

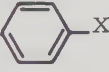
Substituants X 	Constantes σ° de Taft		Constantes σ de Hammett	
	méta	para	méta	para
- NH ₂	- 0,14	- 0,38	-	-
- OCH ₃	+ 0,13	- 0,12	+ 0,11	- 0,27
- SCH ₃	-	-	+ 0,14	+ 0,05
- F	+ 0,35	+ 0,17	+ 0,33	+ 0,69
- Cl	+ 0,37	+ 0,27	+ 0,37	+ 0,23
- Br	+ 0,38	+ 0,26	+ 0,39	+ 0,23
- CH ₃	- 0,07	- 0,15	- 0,069	- 0,17
- H	0,00	0,00	0,00	0,00
- CN	+ 0,62	+ 0,69	+ 0,62	+ 0,68
- NO ₂	+ 0,70	+ 0,82	+ 0,82	+ 0,78

Tableau 9 - présente les constantes polaires de Taft et de Hammett des substituants suivant leur position méta- para sur le noyau benzénique (43,45).

Dans la classification de Hammett et Taft (tableau 9), les suppositions de base, généralement acceptées, sont que les réactivités, c'est-à-dire les valeurs de $\log \frac{K}{K^\circ}$ des constantes d'ionisation du substitué en méta ou en para

du benzène, peuvent être considérées comme la somme d'effets inductif et de résonance (43).

Il semble que beaucoup de déviations à la loi linéaire de Hammett, ont lieu pour les systèmes dans lesquels intervient un changement dans l'interaction de résonance, dû à la réaction, pour les substituants en para qui sont

fortement conjugués avec le groupement fonctionnel ( $\text{C}=\text{O}-\text{OH}$) (44).

Mais les substituants en position méta ne sont pas conjugués directement avec les groupements fonctionnels ; ainsi il n'y a pas de contribution des effets spécifiques de résonance (43, 44, 45).

Substituant Cl :

Ainsi, la constante σ° d'un substituant comme le Cl est égal à + 0,27 pour la position para et + 0,37 pour la position méta. Ces chiffres caractérisent, d'une manière concrète, l'influence relative des deux positions dans les effets opposés - I et + E. En para, l'effet mésomère E, qui est probablement moins important que l'effet - I se transmet par conjugaison à travers le noyau ; le groupement ($-\text{C}_6\text{H}_4-$) soumis à l'action de l'effet + E agit comme donneur d'électron sur le centre fonctionnel. En méta par contre, l'absence de conjugaison interdisant l'intervention de l'effet + E, l'effet - I (inductif) subsiste seul et le groupement ($-\text{C}_6\text{H}_4-$) devient moins accepteur d'électrons (42) qu'en position para.

La relation de Hammett a été appliquée par Taft à certains dérivés orthosubstitués (45, 46) pour mesurer les constantes σ° . Mais les résultats obtenus présentent une aberration par rapport aux prévisions théoriques. Par exemple : la valeur de la constante σ , qui se rapporte à l'atome chlore orthosubstitué, est égale à 0,20 ; et une démonstration théorique (47) permet de préciser que le substituant ne doit pas être trop proche du groupement fonctionnel pour qu'il ne puisse y avoir un effet stérique, et que la molécule doit être plate, pour que la relation de Hammett soit applicable.

En conclusion, on peut déduire de ces prévisions théoriques que dans l'isomère para trichlorophénylphosphine $\text{P}(\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$, l'apport de charge négative de l'atome de chlore à travers le noyau benzénique vers le centre fonctionnel P, est plus important que pour l'isomère méta, parce que l'atome de chlore en position para, sous l'influence de l'effet électromère donneur, attire moins les électrons du noyau, que dans les deux autres positions ortho et méta.

Dans la position méta, le phénomène d'amortissement de l'effet inductif est plus grand que dans la position para, mais l'effet électromère dans cette position est nul.

Nous constatons ainsi que le noyau benzénique substitué par un atome ou un groupement attracteur d'électrons en para est plus donneur vers le centre fonctionnel (P) que le noyau benzénique substitué en méta. De même l'isomère méta est plus donneur que l'isomère ortho.

Il est possible que la faible basicité du dérivé ortho soit due à deux effets différents :

1/ L'effet électromère donneur : cet effet dans la position ortho est plus

faible que dans la position para (42).

2/ L'effet ortho modifie l'électronégativité du noyau suivant le caractère du substituant, la basicité de la position ortho est moins importante pour les substituants attracteurs d'électrons que pour les positions méta et para. Pour les substituants donneurs d'électrons, le phénomène est inversé. Nous justifierons plus loin ce dernier phénomène en étudiant quelques dérivés substitués acétyléniques.

III - ORDRE DE CLASSEMENT PAR BASICITE DES TROIS ISOMERES TRICHLOROPHENYLPHOSPHINE : APPORTS EXPERIMENTAUX DE L'ETUDE DES DERIVES DES METAUX CARBONYLE CORRESPONDANTS

On a admis que la décroissance des ν_{C-O} dans les dérivés substitués des métaux carbonyle est en relation avec l'accroissement des capacités de donneur de charge (σ) des ligands (14).

Ainsi les résultats expérimentaux (fig. I, II, IV à VII), obtenus à partir de la mesure des fréquences de vibrations d'extension C-O, font apparaître un ordre de classement des ligands : $P(C_6H_5)_3$, $P(4\ Cl-C_6H_4)_3$, $P(3\ Cl-C_6H_4)_3$, $P(2\ Cl-C_6H_4)_3$, auquel nous pouvons adjoindre PCl_3 pour comparaison.

Ce classement montre que la charge apportée sur l'atome métallique central décroît de $P(C_6H_5)_3$ à PCl_3 . Cette décroissance de l'apport de charge sur l'atome métallique résulte de la diminution de l'apport ($\sigma-\pi$), lorsqu'on passe d'un ligand au suivant.

Dans cette classification la position relative des trois isomères ($x\ Cl-C_6H_4$)₃P ($x = 2, 3, 4$), montre que le chlore en position para donne au ligand un caractère plus donneur qu'en position méta et un caractère plus donneur en position méta qu'en position ortho. C'est-à-dire que la charge effective apportée par l'atome chlore en position para est plus grande qu'en position méta et en position méta plus grande qu'en position ortho.

D'autre part, nous avons noté que dans les dérivés substitués des métaux carbonyle la liaison ($P \rightarrow M$) est un phénomène fondamentalement inductif. Ainsi, il est possible également que dans le cas des trois isomères de trichlorophénylphosphine ($x\ Cl-C_6H_4$)₃P, la liaison ($P \xrightarrow{\sigma} M$) soit un phénomène fondamentalement inductif.

D'après les théories déjà signalées et l'ordre de classement de basicité des trois isomères, nous pouvons montrer que l'apport de charge effective par le noyau substitué en différentes positions sur l'atome donneur P est un effet purement inductif.

1/ Dans le cas de l'isomère méta, nous avons déjà expliqué que l'influence de l'atome chlore est un effet uniquement inductif.

2/ Dans le cas de l'isomère para : l'influence de l'atome chlore est la résultante des deux effets ($-I + E$) ; l'effet attracteur global peut s'exprimer par la somme ($-I + E = -I'$) qui est surtout inductive.

3/ Dans le cas de l'ortho : les fréquences plus élevées s'expliqueraient par l'intervention d'un troisième facteur, dû à l'action du champ de l'atome Cl sur la liaison P-M. Cette attraction d'électrons par le Cl étant supérieure

à la somme des effets inductif et électromère, rend le ligand moins donneur. Notons bien qu'en l'absence d'une telle attraction directe, l'ortho trichlorophénylphosphine devrait avoir une basicité comprise entre celles des isomères méta et para, sous condition de l'absence de l'EFFET ORTHO. Mais l'in-

fluence de l'effet ortho donnera : basicité (ortho) $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}$ < basicité (méta)

$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}$ < basicité (para) $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}$.

Relations entre les fréquences $\nu_{\text{C-O}}$ des dérivés métaux carbonyle et les constantes polaires de Taft.

Jusqu'à présent, malgré les données théoriques, il était difficile d'obtenir des renseignements précis sur l'action des substituants en différentes positions, sans avoir des résultats aberrants en position ortho (effet ortho). Cette anomalie est due probablement aux effets secondaires, qui proviendraient des conditions de la méthode utilisée (ex. dans la méthode de Hammett et Taft : effet stérique, solvants, température, groupement - COOH, etc.).

La méthode de spectrographie infra-rouge nous a permis de mesurer la variation des $\nu_{\text{C-O}}$ des métaux carbonyle substitués par différents ligands comme par les trois isomères ortho méta et para de trichlorophénylphosphine. Cette variation de fréquence ne peut être due qu'à la variation de l'effet du substituant Cl, suivant ses différentes positions par rapport au centre fonctionnel P, car les conditions d'étude spectrographique pour les trois isomères ortho, méta et para, sont tout-à-fait identiques.

Notre classification basicité méta < basicité para est en accord avec les résultats obtenus par Taft en appliquant la méthode de Hammett à la mesure des constantes de l'effet inductif.

Si nous portons les constantes σ° obtenues par Taft en fonction des variations de $\nu_{\text{C-O}}$ que nous avons obtenues, nous avons une relation linéaire. Les figures (X a XIV) représentent les fonctions $\sigma^\circ(\nu_{\text{C-O}})$.

Les fréquences C-O choisies sont celles des différents modes de vibration des dérivés substitués étudiés des métaux carbonyle $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{-L}_n$, $\text{Ni}(\text{CO})_4\text{-L}_n$. La valeur σ° pour le noyau phényl C_6H_5 - est $\sigma^\circ = 0,60$, si l'on prend comme référence le groupe CH_3 . Les valeurs pour l'atome de Cl (suivant l'échelle $\sigma^\circ_{\text{C}_6\text{H}_5} = 0$) d'après sa position méta ou para, sont celles du tableau 9 : $\sigma^\circ = 0,37$ et $\sigma^\circ = 0,27$, si l'on prend comme référence le noyau phényle C_6H_5 . Et la valeur σ° du noyau benzénique substitué est égale à la somme $\sigma^\circ_{\text{Cl-C}_6\text{H}_4} = \sigma^\circ_{\text{C}_6\text{H}_5} + \sigma^\circ_{\text{Cl}} = 0,97$ pour méta et 0,87 pour para.

Ces valeurs σ° ont été bien contrôlées par Taft (10).

L'examen des courbes $\sigma^\circ = f(\nu_{\text{C-O}})$ conduit à trois conclusions :

1/ La variation de fréquence C-O, donc de constante de force C-O, est proportionnelle à l'apport de charge sur le phosphore par les groupements $\text{A}(\text{PA}_3)$ qui lui sont liés.

2/ La variation des fréquences de vibration C-O des dérivés substitués

des métaux carbonyle avec les ligands ortho- méta- paratrichlorophénylphosphine est en relation linéaire avec les constantes polaires :

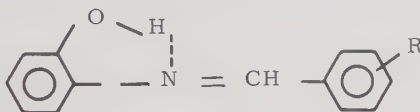
$$\sigma^{\circ}_{(\text{PCl}_3\text{H}_5)}, \sigma^{\circ}_{(\text{4-Cl-C}_6\text{H}_4)}, \sigma^{\circ}_{(\text{3-Cl-C}_6\text{H}_4)}, \text{ et } \sigma^{\circ}_{(\text{C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5)} \text{ (fig. XI)}$$

la constante $\sigma^{\circ}_{(\text{2-Cl-C}_6\text{H}_4)}$ que l'on pourrait déduire de ces graphiques ($\sigma^{\circ} \sim 1$) ne correspond pas obligatoirement à la constante polaire relative à ce groupement, puisque des effets stériques peuvent se superposer aux effets polaires.

3/ La relation linéaire σ° de $\nu_{\text{C-O}}$ pour para et méta, confirme une fois de plus la sûreté de la mesure des fréquences en spectrographie infra-rouge ; cette méthode spectrographique doit permettre de mesurer les σ° des autres groupements substitués sur le noyau benzénique.

D'une façon générale, il semble que la détermination des fréquences des vibrations d'extension C-O des dérivés des métaux carbonyle substitués par les trois isomères trichlorophénylphosphine, constitue une mesure de la basicité des ligands, aussi justifiée que la méthode cinétique de Taft pour les dérivés para et méta.

Diverses séries analogues de composés chimiques ont été étudiés par des procédés semblables : observation de l'effet de la substitution d'un groupement dans un ensemble donneur, sur la fréquence d'un vibreur sensible aux transferts électroniques. Ainsi on a trouvé (48) que les fréquences ν_{OH} des bases de Schiff :



varient linéairement avec les constantes polaires des groupements R, phénomène rendu possible par la conjugaison des liaisons dans ces molécules.

Une étude récente (49) fait apparaître des phénomènes analogues sur les fréquences $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ des molécules $\text{R-C}\equiv\text{C-CO-CH}_3$, où $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$, ortho et para- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$.

Les raisonnements sont identiques et conduisent aux mêmes conclusions, à savoir que les fréquences observées sont fonction du pouvoir donneur d'électrons du groupement étudié.

Dans les molécules que nous avons étudiées, les effets sont transmis avec une très forte intensité à travers une longue chaîne d'atomes, du groupement X à la liaison C - O.



Cette particularité s'explique par la mobilité électronique du noyau benzénique, le caractère essentiellement donneur de la liaison de coordination, le caractère extrêmement conducteur du métal, l'existence d'une liaison C - O double à triple, enfin l'existence de liaisons π entre le métal et le carbone.

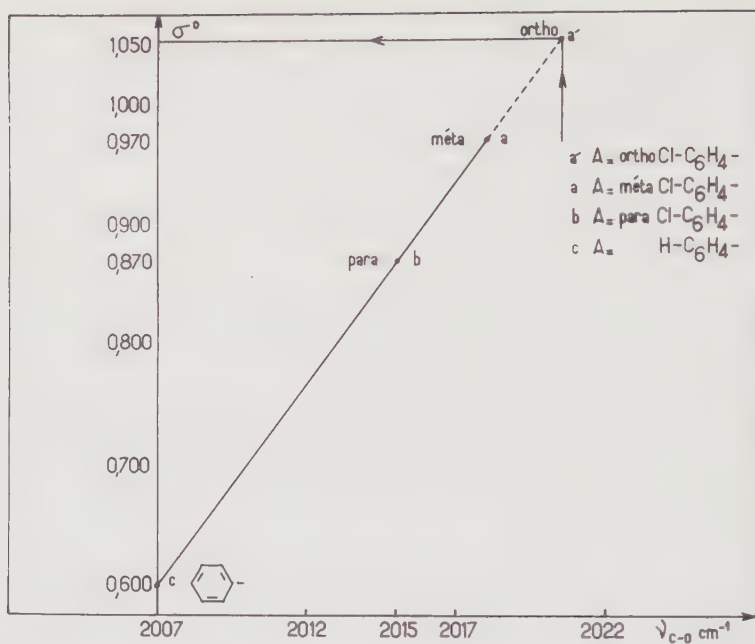


Fig. X - Variation des fréquences d'extension ν_{c-o} (bande A_1) des dérivés $Ni(CO)_2 L_2$ en fonction des constantes polaires σ° des groupes A de $L = PA_3$.

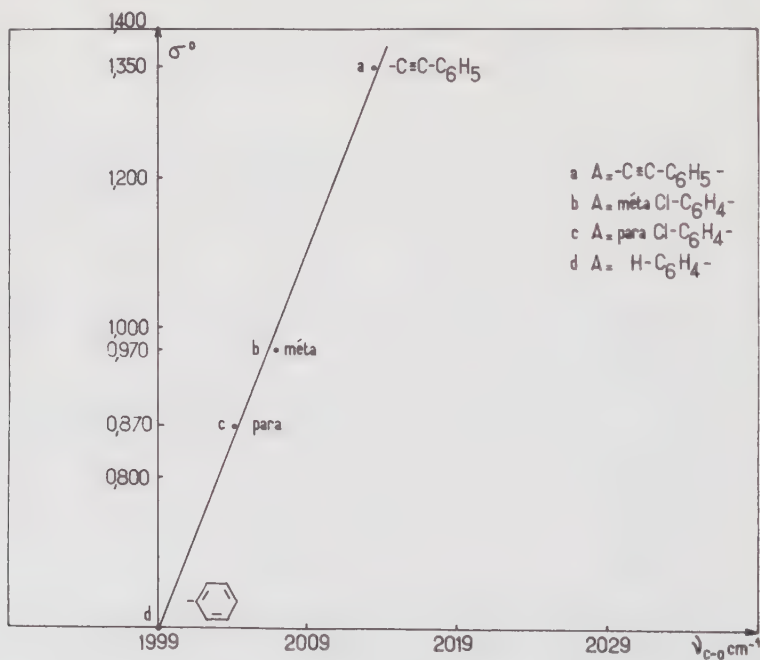


Fig. XI - Variation des fréquences d'extension ν_{c-o} (bande E) des dérivés $Ni(CO)_3 L$ en fonction des constantes polaires des groupes A de $L = PA_3$.

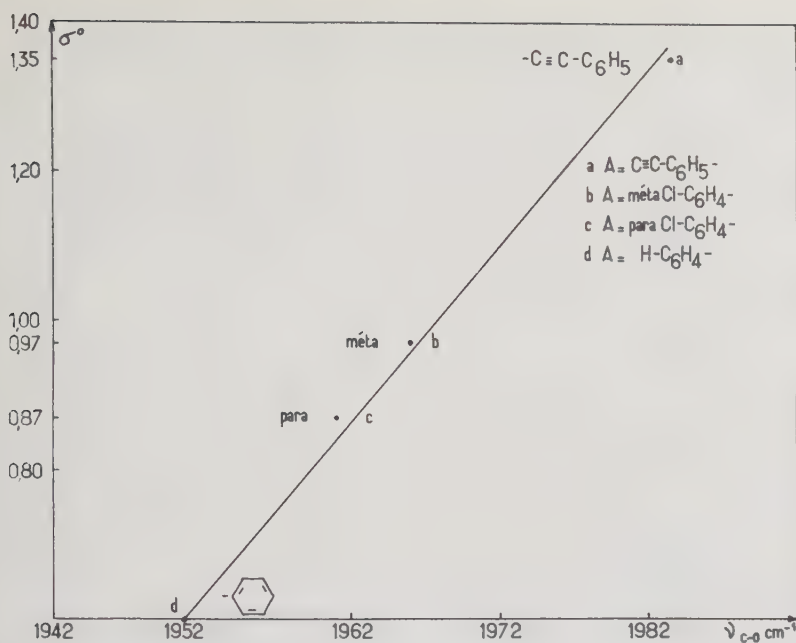


Fig. XII - Variation des fréquences d'extension ν_{c-o} (bande B₁) des dérivés $Ni(CO)_2L_2$ en fonction des constantes polaires σ° des groupes A de $L = PA_3$.

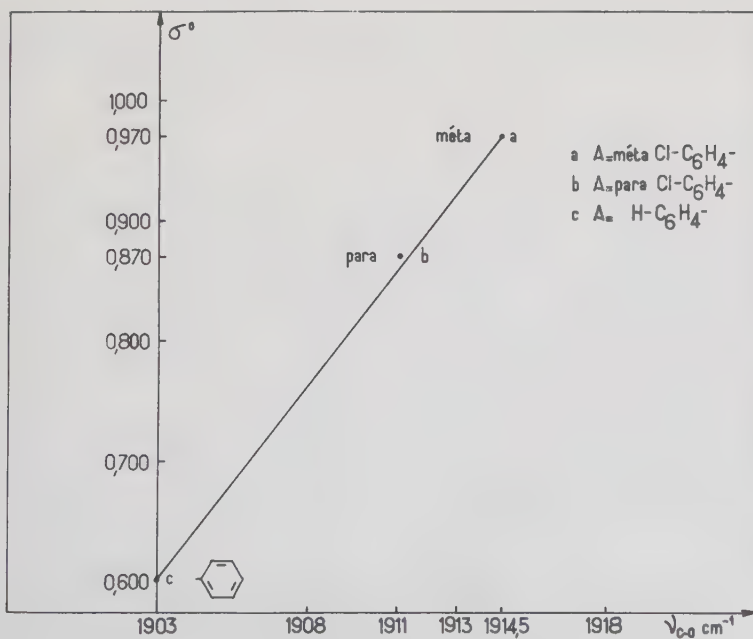


Fig. XIII - Variation des fréquences d'extension ν_{c-o} (bande E_u) des dérivés $Mo(CO)_4L_2$ trans en fonction des constantes polaires σ° des groupes A de $L = PA_3$.

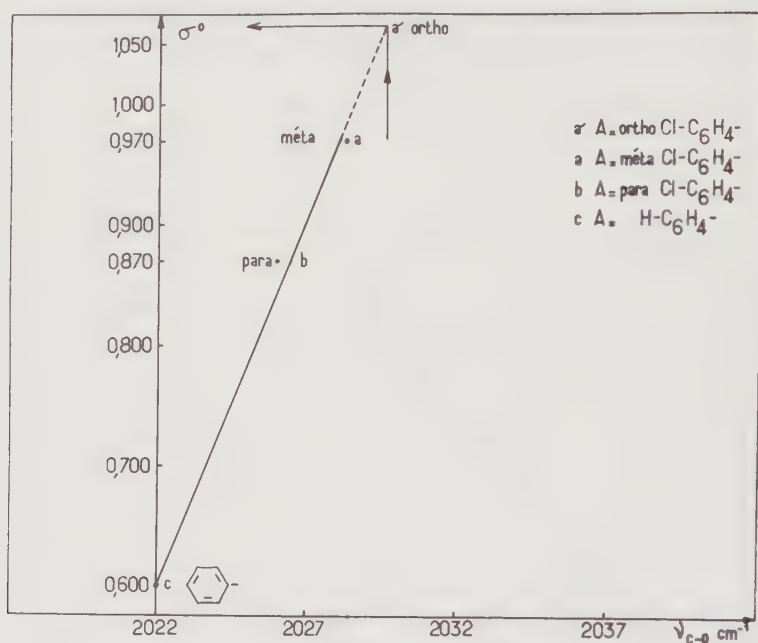


Fig. XIV - Variation des fréquences d'extension ν_{C-O} (bande A_1 haute fréquence) des dérivés $Mo(CO)_4 L_2$ cis en fonction des constantes polaires σ^0 des groupes A de $L = PA_3$.

INTERPRETATION DES RESULTATS RELATIFS AUX DERIVES DES LIGANDS $P(SX)_3$ ($x = R$ et C_6H_5)

Les figures III, VIII, IX montrent :

a) que les ligands $P(SC_2H_5)_3$ et $P(SC_6H_5)_3$ se comportent de la même façon lorsqu'ils entrent dans les complexes soit du nickel carbonyle, soit du molybdène carbonyle : les fréquences C - O (A_1) ou (A_{1g}) des complexes $-P(SC_2H_5)_3$ et $-P(SC_6H_5)_3$ sont pratiquement confondues, les fréquences C - O (F_2) ou (F_{1u}) sont légèrement plus élevées pour les complexes $-P(SC_6H_5)_3$ que pour les complexes $-P(SC_2H_5)_3$.

b) que les courbes de filiation relatives à $P(SX)_3$ sont comprises entre les courbes relatives à $P(OR)_3$ et $P(OC_6H_5)_3$.

Les ligands $P(OR)_3$ et $P(OC_6H_5)_3$ présentent de nombreuses anomalies : ils perturbent la symétrie locale des CO des complexes, amenant des levées de dégénérescence ou l'apparition de bandes interdites, les fréquences C - O de leurs complexes ne sont pas liées de la même façon que celles des complexes $-PR_3$ ou $-PX_3$ ($X = \text{halogène}$) aux constantes de Taft (16).

La comparaison des complexes $-P(SX)_3$ aux complexes $-P(OX)_3$ ($X = R$ ou C_6H_5) risque donc d'être perturbée, d'autant plus qu'on n'est pas assuré que l'atome de soufre, plus polarisable que l'atome d'oxygène (18), introduise les mêmes anomalies que l'atome d'oxygène dans les complexes correspondants.

Le tableau 9 des constantes de Taft et de Hammett pour divers groupements ne fait pas apparaître de constante de Taft pour $-\text{SC}_2\text{H}_5$; ceci est dû à une trop grande dispersion des résultats obtenus par Taft sur ce groupement. Cependant, la comparaison des constantes σ de Hammett pour les groupements $-\text{OC}_2\text{H}_5$ et $-\text{SC}_2\text{H}_5$ en position méta sur le noyau C_6H_5 - (pas d'effet mésomère) suggère que la constante σ° de Taft pour $-\text{SC}_2\text{H}_5$ pourrait avoir la valeur que cet auteur indique, sous réserves, pour $-\text{SC}_2\text{H}_5$, soit 1,35.

Certes ce choix est discutable, puisque à notre connaissance aucun fait expérimental n'a, jusqu'à maintenant, permis de déterminer avec sûreté la constante σ° de $-\text{SC}_2\text{H}_5$ et que, de plus, on a proposé antérieurement (16) d'attribuer à σ° de $-\text{OC}_2\text{H}_5$ une valeur nettement plus basse (0,80) que celle qui a été suggérée par Taft.

Retenir la valeur de 1,35 pour σ° de $-\text{SC}_2\text{H}_5$ revient donc à considérer que le groupement $-\text{SC}_2\text{H}_5$ se comporte "normalement" dans son action inductive, à la différence de $-\text{OC}_2\text{H}_5$. Ce point de vue est quelque peu soutenu par diverses suggestions faites au sujet des liaisons P-O et P-S, où ces dernières ne comportent presque pas de liaison π entre P et S, mais au cas où les liaisons P-O en comporteraient une quantité importante : $\text{P} \rightleftharpoons \text{O}$, rendant le ligand $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ plus donneur, et abaissant, en conséquence, sa constante σ° .

Nous retiendrons finalement, à titre d'essai, la valeur $\sigma^\circ = 1,35$ pour $-\text{SC}_2\text{H}_5$, parce que cette valeur permet de placer le ligand $\text{P}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ sur la droite $\sigma^\circ(\nu_{\text{C-O}})$ observée avec des ligands dont les constantes σ° sont bien déterminées (16) (fig. XV).

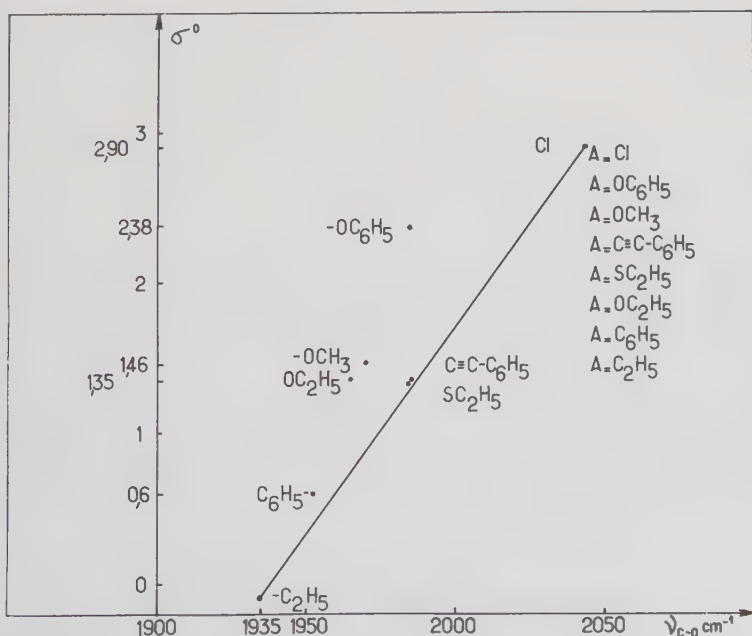


Fig. XV - Variation des fréquences d'extension $\nu_{\text{C-O}}$ (bande B_1) des dérivés $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2$, en fonction des constantes polaires σ° des groupes A de $\text{L} = \text{PA}_3$.

Une autre raison qui nous pousse à considérer que ce choix de la valeur de σ° de $-\text{SC}_2\text{H}_5$ est raisonnable est que l'écart moyen entre les courbes de filiation $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$ et $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$ relatives aux ligands $\text{P}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ et $\text{P}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ est très faible et dans le sens attendu, $-\text{C}_2\text{H}_5$ étant plus basique que $-\text{C}_6\text{H}_5$.

L'écart observé figure III entre les courbes de filiation relatives aux ligands $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ et $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ se retrouve ici, mais à un degré bien plus faible, parce qu'amorti par l'atome de soufre ; tandis que l'anomalie des ligands à liaisons P - O se retrouve à nouveau, amenant un écart $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 - \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ plus grand que l'écart $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

En conclusion, le comportement des ligands $\text{P}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ et $\text{P}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ paraît être beaucoup plus proche de celui des ligands précédemment étudiés, que celui des ligands $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ et $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$.

L'incertitude qui reste cependant latente dans cette interprétation ne permet pas de confirmer que dans les dérivés $-\text{P}(\text{SX})_3$ des métaux carbonyle, les fréquences C - O sont sensibles au pouvoir donneur global de ces ligands ; mais inversement, puisque cette loi a été vérifiée sur de nombreux ligands, dont les ortho, méta para trichlorophénylphosphines que nous avons étudiés, on peut l'appliquer aux complexes $-\text{P}(\text{SX})_3$ et finalement, proposer une valeur approchée de la constante σ° d'effet polaire des ligands $\text{P}(\text{SX})_3$, soit 1,35.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Un certain nombre de complexes nouveaux (tableau 1), dérivés du nickel carbonyle et du molybdène carbonyle, ont été préparés en utilisant les ligands isomères ortho-, méta- et paratrichlorophénylphosphine $P(x ClC_6H_4)_3$, ($x = 2, 3, 4$) d'une part, et les ligands thiophosphites $P(SR)_3$ et $P(SAr)_3$ d'autre part.

Comme attendu pour les dérivés du $Mo(CO)_6$, les complexes obtenus se présentent sous deux formes isomères (trans, cis) pour $Mo(CO)_4L_2$; la seule forme isomère obtenue des $Mo(CO)_3L_3$ est le trisubstitué cis.

Les dérivés ont été examinés spectrographiquement dans la région 5μ , caractéristique des vibreurs C-O. Les attributions des fréquences d'absorption ont été faites pour tous les composés. L'ensemble des résultats fournis pour chaque ligand et pour chaque degré de substitution, a été ordonné en fonction des ligands, des degrés de substitution et de la symétrie des substitués. On a ainsi tracé des courbes de filiation relatives à chaque ligand.

L'étude comparée de ces courbes de filiation à celles qui sont relatives aux ligands parents [les courbes $P(C_6H_5)_3 - PCl_3$ et $P(OR)_3 - P(OC_6H_5)_3$] a permis de tirer les conclusions suivantes :

a) Dans le cas des trichlorophénylphosphines (ortho, méta, para) :

a) La position du chlore sur le noyau benzénique a une influence nettement diversifiée sur les fréquences C-O, ce qui montre la sensibilité de la méthode ;

b) La para trichlorophénylphosphine se montre plus donneur que la méta trichlorophénylphosphine : ceci est en accord avec les théories courantes sur les effets de substituants sur le noyau benzénique, et confirme que les variations de fréquences des vibreurs C-O résultent d'un phénomène fondamentalement inductif ;

c) L'orthotrichlorophénylphosphine est encore moins donneur que les 2 autres chlorophosphines : dans ce cas à l'effet inductif en position ortho peut se superposer un effet stérique où l'atome de chlore agirait aussi directement sur l'atmosphère électronique du phosphore, sans passer par la chaîne C-C.

b) Dans le cas des thiophosphites

Les ligands $P(SR)_3$ et $P(SAr)_3$ se comportent normalement l'un par rapport à l'autre dans les complexes correspondants : l'atténuation des pouvoirs donneurs des radicaux R et Ar à travers l'atome de soufre correspond aux pouvoirs donneurs de ces mêmes radicaux liés directement à l'atome de phosphore (PR_3 et PAr_3).

Si l'on retient les valeurs des pouvoirs donneurs des radicaux - SR et - SAr données dans la littérature, bien qu'elles soient peu sûres, on observe que les ligands $P(SR)_3$ et $P(SAr)_3$ ont une position normale dans l'échelle des pouvoirs donneurs de PR_3 à PF_3 mesurée d'après les fréquences des vibreurs C-O.

De cette dernière étude, on suggère que les liaisons P-O des phosphites $P(OR)_3$ et $P(OAr)_3$ pourraient comporter une certaine quantité de liaison π affectant les pouvoirs donneurs de ces ligands.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) MICHAELIS, LINKE - Ber., (1907) 40, 3419
- (2) TASKER, JONES - J. Chem. Soc. (1909) 95, 1910
- (3) F. SCHWARZE - J. Prakt. chem. (N.F.) (1874) 10, 222
- (4) LIPPERT, REID - J. amer. chem. Soc. (1938) 60, 2370
- (5) MICHAELIS - Ber. (1872) 5, 4
- (6) DIVINSKI, KABACHNIK, SIDORENKO - Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. (1948) 60, 999
- (7) NICHOLLS et WHITING - J. Chem. Soc. (1959) 551
- (8) W. HIEBER, K. ENGLERT et K. RIEGER - Z. anorg. Chem. (1959) 300, 259
- (9) MANN, CHAPLIN - J. Chem. Soc. (1937) 527
- (10) J.P. MATHIEU - Spectres de vibrations et symétrie des molécules et des cristaux, Hermann, Paris, 1945
- (11) G. HERZBERG - Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules, Van Nostrand, New York, 1945
- (12) P. BARCHEVITZ - Spectroscopie infra-rouge, Paris 1961
- (13) K.W.P. KOHLRAUSCH - Der. Smekal - Raman Effekt, Springer, Berlin 1938
- (14) M. BIGORGNE - Bull. Soc. Chim. (1960) 1986
- (15) J. CHATT et F.A. HART - Chem. and Ind. (1958) 1474
- (16) M. BIGORGNE - J. Inorg. Nucl. Chem. (1964) 26, 107
- (17) E.W. ABEL, M.A. BENNETT et WILKINSON - J. chem. Soc. (1959) 2323
- (18) G. BOUQUET et M. BIGORGNE - Bull. Soc. Chim. (1962) 433
- (19) R. POILBLANC et M. BIGORGNE - Bull. Soc. chim. (1962) 1301
- (20) G. PFISTER, GUILLOUZO et N. LOZAC'H - Bull. Soc. chim. (1962) 1624
- (21) Tables of Wavenumbers for the calibration of infra-red spectrometers (I.U.P.A.C.) Butterworths (Londres) 1961

- (22) BROCKAWAY et CROSS - J. chem. Phys. (1935) 3, 828
- (23) L.H. JONES - J. chem. Phys. (1958) 28, 1215
- (24) J. LADELL, B. POST et I. FANKUCHEN - Acta Crist. (1952) 5, 795
- (25) MALATESTA et SACCO - Ann. Chim. Roma (1954) 44, 134
- (26) D. BENLIAN et M. BIGORGNE - Bull. Soc. chim. (1963) 1583
- (27) MILLAZO et SCHREIBE - Z. Phys. Chem. B (1936) 31, 431.
- (28) N.J. HAWKINS, H.C. MATTRAW, W.W. SABOL et D.R. CARPENTER - J. Chem. Phys. (1955) 23, 2422
- (29) R. POILBLANC - Thèse Paris 1963
- (30) BROCKWAY, EWENS et LISTER - Trans Faraday Soc. (1938) 34, 135
- (31) SIDGWICK et BAILEY - Proc. Roy. Soc. Londres (1954) A 144, 521
- (32) ANDERSON - Quat. Rev. (1948) 1, 331
- (33) F.A. COTTON et G. WILKINSON - "Advanced Inorganic Chemistry" p. 611, Interscience Publ. 1962
- (34) M. BIGORGNE et A. CHELKOWSKI - (1960) 251, 538
- (35) M. BIGORGNE - C.R. (1960) 250, 3484
- (36) R. POILBLANC - C.R. (1963) 256, 4910
- (37) M. BIGORGNE - J. organomet. Chem. (1963) 1, 101
- (38) M. BIGORGNE - Bull. Soc. Chim. (1963) 295
- (39) HORROCKS et TAYLOR - Inorg. Chem. (1963) 2, 723
- (40) M. JULIA - Mécanismes électroniques en chimie organique, Ed. Gauthier-Villars 1959
- (41) L. de BROGLIE - La mésomérie, Editions de la Revue d'optique théorique et Instrumentale (1947) 104
- (42) J. MATHIEU et A. ALLAIS - Les principes de synthèses organiques Ed. Masson 1957
- (43) R.W. TAFT - J. Phys. Chem. (1960) 64, 1815
- (44) G.E.K. BRANCH et M. CALVIN - "The theory of Organic Chemistry" Prentice-Hall, Inc. New York, (1941) 416
- (45) MELVIN S. NEWMAN - "Steric effects in organic chemistry" J. Wiley, New York (1956)
- (46) R.W. TAFT Jr. - J. Amer. chem. Soc. (1953) 75, 4231
- (47) Cl. R. GUERILLOT - C.R. (1956) 242, 2724 et 2765
- (48) J.G. PRITCHARD et COLL - J. Amer. chem. Soc. (1956) 78, 2667
- (49) M. FONTAINE, J. CHAUVELIER et P. BARCHEWITZ - Bull. Soc. Chim. (1962) 2145

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	5
1er CHAPITRE : SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS TRITHIOPHOSPHITE DES MÉTAUX CARBONYLE	7
I - Préparation des ligands trithiophosphite	7
II - Synthèse des composés trithiophosphite des métaux carbonyle .	8
a) Méthode de préparation des dérivés du nickel carbonyle al- kyl et aryl thiophosphite	8
1/ Préparation des dérivés $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}[(\text{SC}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_n$	8
2/ Préparation des dérivés $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}[(\text{SC}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_n$	9
b) Méthode de préparation des dérivés alkyl et aryl thiophos- phite des métaux hexacarbonyle	10
1/ Dérivés $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}[(\text{SC}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_n$	10
2/ Dérivés $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}[(\text{SC}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_n$	11
2eme CHAPITRE : SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS TRICHLOROPHENYL- PHOSPHINE DES MÉTAUX CARBONYLE	13
I - Préparation des trois isomères de la trichlorophénylphosphine .	13
II - Synthèse des composés trichlorophénylphosphine (ortho-, méta-, para) des métaux carbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_4$ et $\text{Mo}(\text{CO})_6$	15
a) Synthèse des dérivés de substitution du $\text{Ni}(\text{CO})_4$ avec les trois isomères de trichlorophénylphosphine - Allure des réactions	15
b) Dérivés substitués de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ par les trois isomères de la trichlorophénylphosphine	17
3eme CHAPITRE : ETUDES SPECTROGRAPHIQUES	21
a) Relations entre le spectre de vibration et la structure molé- culaire	21
b) Description de la méthode spectrographique infra-rouge ...	22

	Pages
c) Etude spectrographique des dérivés du nickel carbonyle ...	23
d) Etude spectrographique des dérivés du molybdène carbonyle	29
4eme CHAPITRE : CORRELATIONS THEORIQUES DES VIBRATIONS D'EXTENSION ET FILIATIONS EXPERIMENTALES DES FREQUENCES C - O DANS LES DERIVES VES : $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$ ET $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$	39
Filiation des courbes des fréquences de vibration d'extension C - O des métaux carbonyle	39
a) Courbes expérimentales des filiations des fréquences C - O dans les dérivés $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$	42
b) Courbes expérimentales des filiations des fréquences C - O des dérivés $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$	44
5eme CHAPITRE : INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERI- MENTAUX	49
INTERPRETATION DES RESULTATS RELATIFS AUX DERIVES DES LIGANDS ORTHO-, META- ET PARATRICHLOROPHENYLPHOSPHI- NE ($x \text{ Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$) ₃ P ($x = 2, 3, 4$)	49
I - Classification des ligands en fonction de leur basicité	49
II - Divers facteurs de l'équilibre électronique du noyau benzénique	50
III - Ordre de classement par basicité des trois isomères trichloro- phénylphosphine : apports expérimentaux de l'étude des dérivés des métaux carbonyle correspondants	57
Relations entre les fréquences ν_{CO} des dérivés métaux carbonyle et les constantes polaires de Taft	58
Interprétation des résultats relatifs aux dérivés des ligands $\text{P}(\text{SX})_3$ ($\text{X} = \text{R}$ et C_6H_5)	62
RESUME ET CONCLUSION	65
BIBLIOGRAPHIE	67

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"PROPRIETES DES POLYMERES DU CHLORURE DE PHOSPHONITRILE."

Vu et approuvé :

Paris, le 30 juin 1964

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc. ZAMANSKY

Vu

et Permis d'imprimer :
Le recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Ouvrages scientifiques

TYPO - OFFSET

GAP (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 134
1965

